

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра органической химии

И.И. Журавлева, В.А. Акопьян

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Учебное пособие

Часть IV

Растворы полимеров

Издательство "Самарский университет"

2005

Журавлева И.И., Акопьян В.А. Высокомолекулярные соединения: Учебное пособие. Часть IV: Растворы полимеров. Самара: Изд-во "Самарский университет", 2005. – 188 с.

Данное учебное пособие является частью компьютерного учебного комплекса «Высокомолекулярные соединения», предназначенного для компьютерной поддержки процесса изучения курса «Высокомолекулярные соединения», читаемого студентам дневной и вечерней форм обучения химического факультета университета.

Применение компьютерных технологий обучения позволяет не только добиться саморегулирования учебной деятельности студентов, повышая уровень их обучения, но и способствует индивидуализации процесса обучения, развитию творческих возможностей обучаемого, существенно экономя при этом время преподавателя.

Кроме этого, компьютер открывает новые возможности дистанционного обучения на базе общих и локальных компьютерных сетей, что особенно важно для заочной и вечерней систем образования.

Комплекс состоит из учебного пособия, автоматизированных учебных курсов (АУК) и тренажеров. Учебное пособие содержит теоретические материалы по теме в виде учебного макета и графических иллюстраций к нему, рекомендации для преподавателей и студентов. Теоретический подход составляет основной стержень предлагаемого пособия. Он охватывает большую часть вопросов и позволяет получить достаточно ясное представление о современном уровне развития знаний по ряду важнейших разделов полимерной науки. При составлении данного пособия авторы ставили перед собой задачу, с одной стороны, показать общее в закономерностях свойств низкомолекулярных веществ и высокомолекулярных соединений, а с другой – охарактеризовать особенности веществ с большими макромолекулами.

Наличие типовых задач с решениями и контрольных вопросов в конце каждой части пособия облегчает студентам контроль за усвоением материала и закреплением теоретических знаний по изучаемому курсу.

Предлагаемый автоматизированный учебный комплекс может быть использован при самостоятельном изучении тем, при подготовке к зачетам и экзаменам, для формирования и развития практических умений при решении задач, а также для проведения контрольных работ на занятиях в компьютерном классе.

Авторы приносят благодарность Н.Г. Каменевой, а также аспиранту кафедры ОХХ Самарского государственного университета П.В. Павлову и студентам V курса Д.А. Кумариной и А.С. Азарову за помощь в подготовке рукописи к печати.

ББК 24.7
УДК 541.6

Рецензент доцент Самарского технического университета, канд. техн. наук
Л.М. Тищенко

© Журавлева И.И., Акопьян В.А., 2005
© Изд-во "Самарский университет", 2005

Содержание

Введение	5
1. Описание комплекса и работа с ним	7
1.1. Назначение и состав комплекса	7
1.2. Автоматизированный учебный курс.....	8
1.3. Рекомендации по применению	13
1.3.1. Рекомендации для студентов.....	13
1.3.2. Рекомендации для преподавателей	14
1.4. Краткая характеристика учебного материала.....	15
2. Система полимер – низкомолекулярная жидкость	18
2.1. Растворение и набухание полимеров.....	26
2.2. Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров.....	35
2.3. Фазовое равновесие в системе полимер – растворитель. Критические температуры фазового равновесия.....	42
3. Термодинамика растворения и набухания полимеров	48
3.1. Термодинамическое сродство растворителя к полимеру, или термодинамическое качество растворителя.....	48
3.2. Идеальные и неидеальные растворы	50
3.2.1. Внутренняя энергия смешения	51
3.2.2. Энтропия смешения.....	52
4. Теория растворов полимеров	57
4.1. Представления о моделях растворов	57
4.2. Теория Флори – Хаггинса	58
4.2.1. Энтропия смешения при получении а термического раствора	59
4.2.2. Энтальпия, или теплота смешения.....	63
4.2.3. Давление пара над растворами полимеров.....	70
4.2.4. Осмотическое давление растворов полимеров. Второй вириальный коэффициент.....	76
4.2.5. Невозмущенные размеры макромолекул. θ -условия	86
4.2.6. Достоинства и недостатки теории Флори – Хаггинса.....	92
5. Гидродинамические свойства растворов полимеров	98
5.1. Вязкость полимерных систем.....	98
5.2. Механизм течения разбавленных растворов.....	106
5.3. Влияние молекулярной массы полимера на приведенную и характеристическую вязкость.....	107
5.4. Влияние качества растворителя на характеристическую вязкость.....	116
5.5. Влияние температуры на характеристическую вязкость.....	120
6. Концентрированные растворы полимеров	121
6.1. Наибольшая ньютоновская вязкость концентрированных растворов.....	123

6.2. Аномалия вязкости	129
7. Коллоидные системы.....	133
7.1. Дисперсии и эмульсии.....	134
7.2. Студни.....	135
7.3. Смеси полимеров с пластификаторами	141
7.3.1. Требования к пластификаторам.....	142
7.3.2. Совместимость пластификаторов с полимерами.....	144
7.3.3. Механизм пластификации.....	146
7.3.4. Эффективность пластифицирующего действия	148
7.3.5. Влияние пластификаторов на механические и диэлектрические свойства полимеров	151
7.3.6. Теории пластификации.....	156
Примеры типовых задач	161
Контрольные вопросы.....	185
Библиографический список	187

Системы, содержащие два компонента, один из которых полимер, а другой — низкомолекулярная жидкость, имеют большую практическую ценность. К таким системам относят все растворы полимеров, коллоидные системы, студни, гели и пластифицированные полимеры.

В связи с тем, что высокомолекулярные соединения не существуют в газообразном состоянии, изучение поведения макромолекул в растворе имеет большое значение. Особую ценность в этом отношении представляют разбавленные растворы, так как в таких системах цепные макромолекулы не взаимодействуют между собой (при достаточно низких концентрациях), что позволяет получать всю основную информацию о свойствах индивидуальных макромолекул, их конформациях и размерах, молекулярных массах и распределении по молекулярным массам.

Весьма важным вопросом является проблема получения однородной смеси полимера и низкомолекулярного вещества (растворителя). Вследствие огромных размеров макромолекул скорость их перемещения (диффузия) чрезвычайно мала. Поэтому равновесие при смешении полимера и растворителя наступает через весьма продолжительное время. Следовательно, возникает очень длительный процесс перехода от разделенных полимера и растворителя к однородному раствору полимера. Поведение таких неравновесных и неоднородных двухкомпонентных смесей очень специфично и, к сожалению, до сих пор недостаточно исследовано, хотя сам процесс получения растворов представляет значительный прикладной интерес. В частности, такие неравновесные и неоднородные растворы полимеров обнаруживают ряд явлений, которые во многом напоминают типичные лиофобные коллоидные растворы (эффект Тиндаля, замедленная диффузия, тиксотропия и т.д.), отличаясь от них *направлением процесса* не в сторону распада раствора на фазы, а в сторону гомогенизации.

Таким образом, при растворении полимеров возникают совершенно различные классы явлений и закономерностей в зависимости от того, в каком состоянии находится система. Вполне естественно, что внимание первых исследователей этих систем было обращено именно на эти явления. Было установлено, что состояние многих растворов полимеров через некоторое время становится неизменным *и не зависит от способа*, которым была получена эта система. Тщательная проверка показала, что для таких систем соблюдается правило фаз Гиббса. В связи с этим уже 80 лет назад был сделан вполне правильный вывод, что такие растворы полимеров являются равновесными. Однако при дальнейшем развитии коллоидной химии, обратившей основное внимание на лиофобные растворы, этот вывод был забыт. Некритический перенос представлений, развитых при изучении лиофобных растворов, на растворы полимеров, а также то случайное об-

стоятельство, что из растворов полимеров изучались в основном растворы целлюлозы и ее эфиров (жесткоцепные полимеры), равновесие в которых устанавливается особенно медленно и труднодостижимо, привели к полной путанице представлений. В связи с этим еще 60 лет назад поведение растворов представлялось совершенно ошибочно, что послужило поводом для выделения их в группу «лиофильных коллоидов».

Потребовались годы, чтобы доказать, что растворы полимеров являются в большинстве своем истинными. Теперь твердо установлено, что большинство разбавленных растворов полимеров состоит из отдельных цепных макромолекул, распределенных в растворителе, и что такие растворы действительно являются равновесными и подчиняются таким же законам термодинамики, что и растворы низкомолекулярных жидкостей. Последнее обстоятельство позволило весьма глубоко вскрыть физический механизм растворения полимеров и поведение их растворов.

Однако уже в малоконцентрированных растворах полимеров начинают возникать различные элементы надмолекулярной структуры, тем более четко выраженной, чем выше концентрация полимера. Так, применяя в качестве растворителей вещества, совершенно лишенные способности к кристаллизации и, следовательно, стеклующиеся при охлаждении, например канифоль, можно получить раствор полимера в застеклованном состоянии.

Таким образом, изучение поведения макромолекул в растворе имеет важное значение не только потому, что позволяет определить основные молекулярные характеристики полимеров, но и установить основные закономерности реакций образования их макромолекул, так как синтез многих полимеров проводят в растворах. Технологическая переработка полимерных материалов и формование из них изделий также осуществляется через растворы: пленко- и волокнообразование, нанесение покрытий, изготовление наполненных пластиков, для чего также необходимо знать основные соотношения между свойствами растворов полимеров и их технологическими показателями. Кроме того, введение в полимер пластификатора (низкомолекулярного вещества) широко применяется на практике как для переработки полимеров, так и для улучшения комплекса их свойств, поскольку при этом понижаются температуры текучести и стеклования, значения модуля упругости. Следовательно, проблема пластификации – это уже проблема изучения свойств высококонцентрированных растворов полимеров. И наконец, в некоторых отраслях техники важное практическое значение имеет устойчивость полимеров к действию растворителей, прогнозировать которую также можно только на основании свойств системы полимер – низкомолекулярная жидкость.

1. Описание комплекса и работа с ним

1.1. Назначение и состав комплекса

Ставя своей целью изучение высокомолекулярных соединений, необходимо, прежде всего, понять, что составляет основу полимера и что объединяет все эти различные материалы в единый класс веществ, а внимательно рассмотрев особенности, отличающие друг от друга разнообразные классы полимеров (каучуки, волокна, пластики и др.), выяснить, как уникальные физические свойства любого класса этих веществ увязываются с некоторыми общими чертами их химического или молекулярного строения и как они зависят от способа, которым молекулы связаны друг с другом в полимерную структуру.

Для решения этих задач на основе методики и инструментальной среды системы КАДИС, а также используя опыт создания подобных комплексов в Самарском государственном аэрокосмическом университете (СГАУ) и Самарском государственном университете (СамГУ), был подготовлен автоматизированный учебный комплекс «Высокомолекулярные соединения», охватывающий основные разделы одноименного учебного курса, который в полном объеме читается студентам дневного и вечернего отделения химических факультетов университетов. Применение в учебном процессе компьютерной поддержки в виде автоматизированного учебного комплекса (АУК) поможет не только закрепить теоретические знания по изучаемому курсу, но и позволит осуществить самоконтроль за усвоением материала.

Данный комплекс является результатом совместной разработки Центра новых информационных технологий (ЦНИТ) при СГАУ и кафедры органической химии СамГУ.

В состав комплекса входят учебное пособие и автоматизированные учебные курсы с различными режимами работы.

В данном учебном пособии даны краткое описание комплекса, рекомендации по его применению и теоретический материал по теме: «**Растворы полимеров**», а также приведены примеры типовых задач с решениями, контрольные вопросы, задачи и список рекомендованной литературы по данному разделу.

В создании комплекса принимали участие:

- **Журавлева Ирина Ивановна** (доцент кафедры органической химии СамГУ, канд. хим. наук) – методические указания, учебное пособие, руководство работой;

- **Акопьян Виктор Альбертович** (доцент кафедры химии СГПУ, канд. пед. наук) – автоматизированный учебный комплекс, учебное пособие;
- **Манакова Ольга Робертовна, Коннова Анна Николаевна** (студенты химического факультета СамГУ) – учебное пособие;
- **Соловов Александр Васильевич** (зам. руководителя ЦНИТ СГАУ, доцент, канд. тех. наук), **Пряничников Геннадий Юрьевич** (зав. лабораторией ЦНИТ СГАУ) – программно-информационное обеспечение САПР АУК.

1.2. Автоматизированный учебный курс

Начало работы с комплексом. Прежде чем приступить к работе с комплексом, следует ознакомиться с теоретическим материалом по изучаемой теме (лекции, учебные пособия, рекомендуемая литература и др.). Работа на компьютере с учебным комплексом не требует специальной подготовки, достаточно уметь пользоваться клавиатурой и строкой подсказок.

Среди файлов комплекса выберите **start.bat** и запустите его (рис. 1.1).

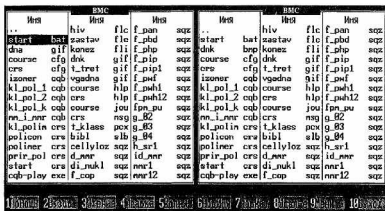


Рис. 1.1. Интерфейс Norton Commander

После запуска стартового файла в главном меню следует выбрать пункт «Просмотр теории», и в открывшемся окне можно увидеть оглавление (рис. 1.2), которое позволит выбрать нужный для пользователя раздел теории или комплекс задач и упражнений. Используя клавиши-стрелки, поместите курсор на нужный пункт меню и нажмите Enter: появится меню соответствующего АУК, в котором можно выбрать любой режим работы.

Режимы работы учебного комплекса. АУК содержит структурированный теоретический материал и систему упражнений для его осмысления и закрепления с помощью компьютера. Режимы работы АУК: просмотр теории, тренаж по теории, контроль, работа со словарем основных терминов и понятий.

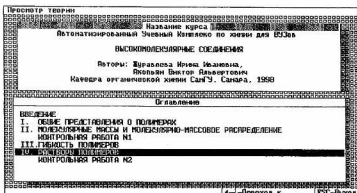


Рис. 1.2. Просмотр названия АУК и оглавления

Режим просмотра теории предъявляет обучаемому страницы информации, которые содержат краткое изложение теоретического материала в виде текстовых, графических экранов и анимационных вставок (мультипликация). В данном АУК используется схема гипертекста, которая позволяет обучаемому перелистывать экраны теории вперед или назад, с начала или с конца определенной темы, пользоваться оглавлением, находить нужный экран по номеру или по содержащемуся в нем тексту, просматривать определения или теоретический материал по терминам и т.д.

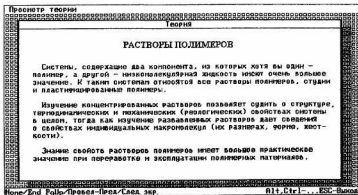


Рис. 1.3. Просмотр теории. Вид экрана со строкой подсказки

Для более удобного управления информацией используются команды, указанные в нижней строке экрана (рис. 1.3).

Некоторые из этих команд:

- <Пробел> - перейти к следующему экрану;
- <Page Down> - перейти к следующему экрану;
- <PgUp> - вернуться к предыдущему экрану;
- <Home> - перейти к первому экрану;
- <End> - перейти к последнему экрану;
- <Tab> - переход к полю следующего выделенного термина;
- <Ctrl>+<A> - показать оглавление и перейти к любому разделу;
- <Enter> - получить определение к выделенному термину (рис. 1.4);
- <Alt>+<N> - перейти к экрану с номером (рис. 1.5).

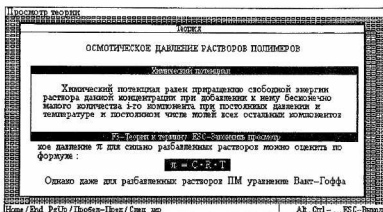


Рис. 1.4. Определение к выделенному в тексте термину

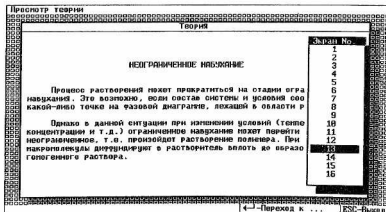


Рис. 1.5. Переход к экрану с выбранным номером (Alt-N)

Для более рационального и удобного использования возможностей гипертекста (по выделенным терминам) служат клавиши (рис. 1.6):

<Alt>+<H> - показать путь; <Alt>+<F> поиск экранов с текстом.

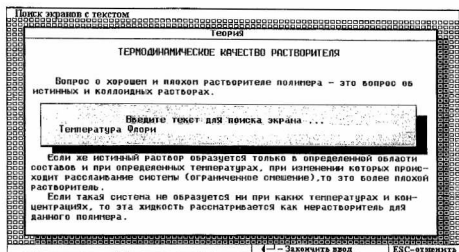


Рис. 1.6. Поиск экранов с текстом (Alt-F)

Подсказка о действии перечисленных комбинаций клавиш Alt... и Ctrl... выводится на экран при нажатии и удерживании их. Одновременное удерживание клавиши <Alt> или <Ctrl> и подсказанной клавиши приведет к выполнению нужной операции.

Таким образом, в режиме просмотра теории можно перелистывать страницы информации в том порядке, в каком это необходимо обучаемому. Работа в этом режиме может быть прервана по желанию обучаемого в любой момент при нажатии клавиши <Esc>.

Режим «Словарь терминов и понятий» работает как в гипертексте (содержит комментарии к выделенным терминам), так и в контролирующих АУК, позволяя выборочно просматривать определения и теорию по любому термину, а также проводить тренаж и контроль по нему. Однако функции словаря в режиме гипертекста и в контролирующих АУК (sqb-типа) различаются. В режиме гипертекста словарь позволяет только выборочно посмотреть теорию к определенному термину, а словарь терминов и понятий контролирующих АУК, кроме просмотра теории, предлагает также пройти *тренаж* и *контроль* по выбранному термину. Подобная форма контроля является очень удобной, т.к. дает возможность работать в индивидуально выбранном темпе, в любой последовательности, результаты не заносятся в журнал и, кроме того, тренаж может быть прерван в любую минуту по желанию обучаемого.

Для работы в режиме «Тренаж по теории» обучаемый переходит в соответствующие АУК, выбрав в оглавлении необходимый раздел. Тренаж предусматривает выполнение упражнений и предназначен для осмысления и запоминания теоретического материала, который был проработан на лекции, прочитан в учебнике или при работе с компьютерным комплексом. После выполнения каждого упражнения высвечивается сообщение о правильности решения, если же ответ был дан неверно, то обучаемому предлагается посмотреть правильный ответ и теоретический материал по данному вопросу (рис. 1.7).

Выборочный (случайный) тренаж

Вопрос 7

Структурный критерий разделения растворов полимеров на разбавленные и концентрированные, по П.Делю, служит:

Ответ 1

Количество ответов - 6

Вы ошиблись!

След. вопрос Правильный ответ Текстовый кон. Закончить

Нажмите клавишу с номером выбранного ответа

Рис. 1.7. Фрагмент тренажа по теории

Тренаж позволяет работать в двух формах: полной и выборочной. *Полный тренаж* предусматривает выполнение всех упражнений и задач, имеющихся в базе данных АУК, а в *выборочном тренаже* обучаемый сам задает количество упражнений, и машина произвольно выдает их из базы данных. Причем данный режим не ограничивает времени ответа на вопрос и дает возможность работать в индивидуально выбранном темпе. Тренаж может быть прерван по желанию пользователя при выборе пункта «Закончить» или автоматически, если обучаемый делает очень много ошибок при работе в данном режиме.

Режим «Контроль по теории» предназначен для текущего или итогового контроля уровня усвоения теоретического материала по теме. Используется два вида контроля: контроль по вопросам и по билетам. Контроль по вопросам предусматривает случайную выборку заданного количества контрольных вопросов и задач из всей совокупности упражнений и задач АУК. Контроль по билетам дает возможность проконтролировать себя по вопросам, которые преподаватель скомпоновал по каким-либо признакам.

В этом режиме время на ответ ограничено, о чем сообщается непосредственно перед контролем. Контроль расхода времени при ответе на один вопрос отражается в виде индикаторной ленты в правом верхнем углу экрана, которая постепенно меняет свой цвет с желтого на серый.

Режим «контроль по теории» не выдает сообщения о правильности ответов после каждого вопроса.

По окончании контроля, после получения итоговой оценки, обучаемый может проанализировать свои действия, вызвав протокол работы клавишей F3 (рис. 1.8). Этой операцией можно посмотреть формулировку вопроса, данный на него ответ и сравнить его с правильным ответом.

Контроль

F1-Help

Название АУК
Автоматизированный Учебный Комплекс для БСЭОв

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Кафедра органической химии СанГУ.
Самара 2888

Студент : делягин

1.	Вопрос	2	Ответ	6	Баллы	6
2.	Вопрос	22	Ответ	1	Баллы	5
3.	Вопрос	37	Ответ	6	Баллы	3
4.	Вопрос	28	Ответ	2	Баллы	2
5.	Вопрос	6	Ответ	3	Баллы	5
6.	Вопрос	15	Ответ	4	Баллы	5
7.	Вопрос	23	Ответ	5	Баллы	6

Набранные баллы : 28 из 35 (57.14%)

F3-Показать вопрос и ответ

ESC-Продолжить

Рис. 1.8. Протокол работы в режиме контроля

1.3. Рекомендации по применению комплекса

1.3.1. Рекомендации для студентов

Рациональная последовательность учебной работы с комплексом включает следующие этапы:

- 1) знакомство с описанием комплекса и режимами работы с АУК (раздел 1 данного пособия);
- 2) внимательное чтение разделов 2–7 данного пособия, содержащих теоретический материал по теме, изучение материала лекций, а также литературы, рекомендованной преподавателем;
- 3) работа с автоматизированным учебным комплексом на компьютере, при использовании различных режимов.

1.3.2. Рекомендации для преподавателей

Работать с АУК «Высокомолекулярные соединения» можно как на отдельных компьютерах, так и в различных сетях. При работе в компьютерной сети следует защищать от записи все файлы комплекса, кроме журнального файла COURSE.JOU, предусмотрев для него возможность множественного доступа. Например, в сети Novell Netware это можно реализовать с помощью утилиты Filer, назначив атрибуты Shared и Transactional файлу COURSE.JOU (исключив для него атрибут Read only), а всем остальным файлам присвоить атрибуты Shared и Read only.

Преподаватели чаще всего работают с журналом АУК. Каждая запись журнала содержит фамилию и номер группы учащегося, имя АУК, дату работы, режим работы (фиксируется тренаж и контроль), итоговую оценку и протокол работы, включающий номера упражнений, которые выполнял учащийся, номера ответов, которые он вводил, и количество баллов, полученное за каждый ответ (рис. 1.9).

Журнал									
N	Студент (Ф.И.О.)				Группа		Дата		АУК
1	Мальшев Айна				441		6 3 04/15/98		polimer.cqb
2	Кузнецов Иван				441		6 3 04/15/98		hibkost.cqb
3	Дерябин Андрей				441		6 3 04/15/98		mmr.cqb
4	Зинкина Светлана				441		6 5 04/15/98		mmr.cqb
5	Монашкина Оксана				441		6 3 04/15/98		polimer.cqb
6	Литюшкин Денис				441		6 3 04/15/98		rastvor.cqb
7	Косян Карина				441		6 3 04/15/98		mmr.cqb
8	Кукуранова А				441		6 3 04/15/98		rastvor.cqb
9	Беркунов Аля				441		6 3 04/15/98		mmr.cqb
10	Колотилкин С				441		6 3 04/15/98		rastvor.cqb
11	Савинова Оль				441		6 3 04/15/98		polimer.cqb
12	Богатова Нат				441		6 3 04/15/98		polimer.cqb
13	Зинченко Оль				441		6 3 04/15/98		rastvor.cqb
14	Кондрашин Ви				441		6 3 04/15/98		mmr.cqb
Всего записей: 14									
Набрано баллов : 44 из 58 (80.00%)									
Билет №. 5									

ESC-Продолжить

Рис. 1.9. Структура журнала

Программы работы с журналом реализуют функции сортировки (по АУК, учебным группам, режимам, датам, учебной работе (рис. 1.10). Анализ статистических данных позволяет преподавателю выявить «легкий» и «трудный» для усвоения учебный материал и ввести необходимые коррективы в процесс обучения. Если учебная работа ведется не в сетевом классе, то с помощью специальных утилит (Jou-anal.exe и Jou-save.exe) можно собрать и проанализировать совместно журналы с разных ПЭВМ.

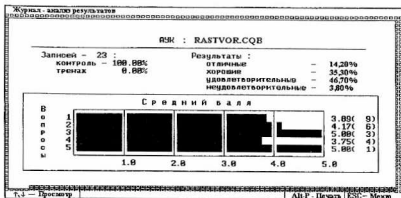


Рис. 1.10. Анализ статистики по учебной работе

В зависимости от целей применения учебного комплекса и контингента учащихся преподаватель может оперативно изменять характеристики контроля и тренажа, формировать контрольные билеты. Варьируя этими параметрами, можно установить необходимые вид и форму контроля, ужесточить или смягчить требования к уровню подготовки учащихся для контроля и тренажа.

1.4. Краткая характеристика учебного материала

Весь учебный материал, планируемый для изучения, в данном пособии разбит на отдельные учебные элементы (УЭ), совокупность которых представлена на рис. 1.11 в виде древовидного графа (графа содержания).

Состав учебного материала и требования к его изучению представлены в табл. 1.1.

Дидактические (целевые) показатели, с помощью которых структурировался весь учебный материал: коэффициент представления материала (β); коэффициент усвоения (α).

Уровень представления (уровень научности) принято обозначать коэффициентом β . Он может принимать значения $\beta = 1, 2, 3, 4$.

Различают четыре формы представления учебного материала:

1. Феноменологическая (описательная) ступень, на которой лишь описывают, констатируют факты, явления, процессы.

2. Аналитико-синтетическое описание (ступень качественных теорий), в котором излагают теорию частных явлений.

3. Математическое описание (ступень количественных теорий).

4. Аксиоматическое описание, в котором формулируют законы, обладающие междисциплинарной общностью.

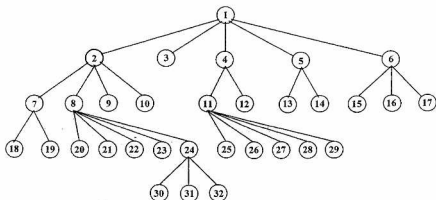


Рис. 1.11. Древоидный граф содержания учебного материала
темы «Растворы полимеров»

Показатели уровня усвоения учебного материала α классифицируют глубину проникновения и качество владения обучаемого учебным материалом.

Различают пять уровней усвоения учебного материала:

- 0 – понимание;
- 1 – опознание (узнавание);
- 2 – воспроизведение;
- 3 – применение;
- 4 – творческое действие.

Таблица 1.1

Состав и характеристики учебного материала

№	Учебные элементы (УЭ)	β	α
1	Растворы полимеров	2-3	2-3
2	Разбавленные растворы	2-3	2-3
3	Умеренно-концентрированные растворы	3	3
4	Концентрированные растворы	2	2-3
5	Студни и гели полимеров	2	2
6	Смеси полимеров с пластификаторами	2	2
7	Признаки истинных растворов	2-3	2
8	Гидродинамические свойства растворов полимеров	2-3	3
9	Ньютоновское и неньютоновское течение разбавленных растворов полимеров	2	2
10	Термодинамика растворов	2-3	2-3

11	Наибольшая ньютоновская вязкость	2	2
12	Аномалия вязкости	2	2
13	Студни I рода	2	2-3
14	Студни II рода	2	2-3
15	Совместимость пластификаторов с полимерами	2	2-3
16	Механизм пластификации	2	2
17	Теории пластификации	2	2-3
18	Ограниченное набухание полимеров	2	2
19	Неограниченное набухание полимеров	2	2
20	Абсолютная вязкость	2-3	2-3
21	Относительная вязкость	2-3	2-3
22	Удельная вязкость	2-3	2-3
23	Приведенная вязкость	2-3	2-3
24	Характеристическая вязкость	2-3	2-3
25	Термодинамическое сродство полимера и растворителя	2	2-3
26	Осмотическое давление	2	2-3
27	Второй вириальный коэффициент	2	2
28	Тепловые эффекты	2	2-3
29	Теория растворов Флори – Хаггинса	2	2
30	Влияние молекулярной массы на характеристическую вязкость	2-3	2-3
31	Влияние температуры на характеристическую вязкость	2-3	2-3
32	Влияние растворителя на характеристическую вязкость	2-3	2-3

2. Системы полимер – низкомолекулярная жидкость

Процессы взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, приводящие к набуханию и растворению полимеров, имеют большое практическое значение как при синтезе полимеров и их переработке, так и при эксплуатации полимерных изделий. Так, например, многие синтетические волокна и пленки получают из растворов. Процесс пластификации, применяемый в производстве изделий из полимерных материалов, основан на набухании полимеров в пластификаторах. Лаки и клеи – это также растворы полимеров. Во всех перечисленных случаях очень важно, чтобы полимеры хорошо набухали и растворялись в низкомолекулярных жидкостях.

С другой стороны, если готовые изделия из полимерных материалов в процессе эксплуатации соприкасаются с различными жидкими средами (бензином, маслом, водой и т.д.), важно, чтобы они не взаимодействовали с этими средами. Очевидно, для решения вопроса о том, в какой жидкости данный полимер растворяется и по отношению к какой жидкости он должен быть устойчив, следует знать теорию растворов высокомолекулярных соединений.

Многокомпонентные системы, в которых компоненты находятся в раздробленном состоянии, называются *дисперсными системами*, а степень раздробленности компонентов называют *степенью дисперсности*. При взаимодействии полимеров с низкомолекулярными жидкостями в зависимости от степени дисперсности могут образовываться истинные растворы или коллоидные системы.

Некоторые специфические свойства ВМС, такие как растворение с предварительным набуханием и высокая вязкость растворов, исследователи коллоидных систем раньше объясняли сильным взаимодействием диспергированных частиц с растворителем. За повышенное сродство указанных частиц с растворителем такие системы были названы *лиофильными коллоидными* растворами, чем и подчеркивалось их отличие от *лиофобных* зольей, где подобное сродство отсутствовало. Подразделяя коллоидные системы на *лиофобные* и *лиофильные*, исследователи не видели принципиального различия между этими двумя системами, считая, что в том и другом случае кинетически независимыми частицами в растворе являются не молекулы, а кристаллические образования (мицеллы), состоящие из большого числа молекул. Другими словами, они утверждали, что при получении коллоидных растворов процесс диспергирования заканчивается на стадии образования мицелл и не доходит до полного отделения молекул растворенного вещества друг от друга.

Иной точки зрения придерживался Г. Штаудингер, который опроверг *мицеллярную теорию* К. Мейера и Г. Марка, создав свою *макромолекулярную теорию*, для доказательства которой он изучал химические превраще-

ния многих природных, а впоследствии — синтетических полимеров. Штаудингер отрицал возможность ассоциации молекул не только в разбавленных, но и в концентрированных растворах полимеров, а некоторое сходство в свойствах обычных (коллоидных) мицеллярных растворов и растворов полимеров объяснял огромными размерами макромолекул, достигающими величины коллоидных частиц. Хотя представление о растворах высокомолекулярных соединений Г. Штаудингера было в основном верным, в то же время он ошибочно утверждал, что макромолекулы в растворе представляют собой жесткие палочки, которые не могут заметно менять свою форму.

Для того чтобы понять, являются ли растворы полимеров *истинными* или *коллоидными*, коротко остановимся на отличии этих систем друг от друга. Ниже приведены признаки истинного раствора и коллоидной системы:

Истинные растворы	Коллоидные системы
1. Наличие сродства между компонентами	1. Отсутствие сродства между компонентами
2. Самопроизвольное образование	2. Несамостоятельное образование
3. Молекулярная или ионная дисперсность	3. Коллоидная дисперсность
4. Термодинамическая устойчивость	4. Термодинамическая неустойчивость
5. Увеличение степени дисперсности во времени	5. Уменьшение степени дисперсности во времени
6. Агрегативная устойчивость	6. Агрегативная неустойчивость
7. Однофазность или гомогенность	7. Двухфазность
8. Отсутствие поверхностей раздела	8. Наличие поверхностей раздела
9. Обратимость	9. Необратимость

Все эти признаки взаимосвязаны. Действительно, если между компонентами имеется сродство, то при непосредственном контакте друг с другом без всякой затраты внешней энергии они начинают самопроизвольно диспергироваться друг в друге, что приводит к постепенному увеличению степени раздробленности, или степени дисперсности, до молекулярной или ионной. Истинные растворы высокомолекулярных соединений представляют собой молекулярно-дисперсные системы, которые, как и растворы низкомолекулярных веществ, можно разделить на растворы неэлектролитов и растворы электролитов. Растворы неэлектролитов образуют полимеры, не диссоциирующие на ионы, а растворы электролитов — полимеры, при растворении которых происходит электролитическая диссоциация.

В истинных растворах компоненты могут смешиваться самопроизвольно в любых соотношениях (неограниченное смешение) или в определенных соотношениях (ограниченное смешение), образуя однофазную систему. При этом фаза может быть отделена поверхностью раздела от другой фазы (осадка, пара или раствора), но внутри самого раствора поверхности раздела нет, т.е. система гомогенна. И, наконец, истинные растворы – термодинамически устойчивые равновесные системы, которые образуются при постоянном давлении и температуре. Процесс растворения происходит самопроизвольно сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса, т.е. если $\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T_{\text{см}} \Delta S_{\text{см}}$, то $\Delta G_{\text{см}}$ должно быть отрицательной ($\Delta G_{\text{см}} < 0$); в состоянии равновесия $\Delta G_{\text{см}} = 0$.

В любом истинном растворе, если он не бесконечно разбавлен, в результате взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом образуются ассоциаты, обратимо разрушающиеся под влиянием теплового движения. Это приводит к возможности обратимых изменений свойств раствора при изменении внешних условий. Так, истинный раствор двух компонентов можно нагреть, охладить, разбавить, сконцентрировать, но при заданных температуре и давлении концентрация раствора, его свойства и структура будут одними и теми же, независимо от пути приготовления раствора. Равновесие, не зависящее от пути его достижения, называется истинным. Отсюда и само название растворов.

Если между компонентами сродство отсутствует, то сколько бы они ни находились в соприкосновении, самопроизвольного диспергирования не происходит. Для раздробления компонента применяют различные виды энергии, например, механическую энергию, которая превращается в свободную энергию системы ($\Delta G > 0$). При этом раздробить вещество можно до коллоидной степени дисперсности, т.е. до частиц, имеющих поверхность раздела с дисперсионной средой. Такая система, обладающая большой свободной поверхностной энергией, стремится ее снизить, что возможно только путем укрупнения частиц, т.е. уменьшения степени дисперсности. Следовательно, коллоидный раствор «стареет», в нем со временем меняются размеры диспергированных частиц – идут процессы агрегирования, самопроизвольно образуется осадок ($\Delta G < 0$), т.е. система является агрегативно неустойчивой, в результате чего и распадается на две фазы. Обратный процесс требует уже специального диспергирования, что связано с увеличением свободной энергии системы ($\Delta G > 0$). Для придания коллоидному раствору устойчивости обязательным условием является введение в него третьего компонента – *стабилизатора*. Поэтому коллоидные растворы рассматривают как термодинамически неустойчивые и необратимые системы.

Любой полимер, так же как и любое низкомолекулярное вещество, в зависимости от его сродства к той или иной жидкости можно получить в виде истинного раствора или коллоидной системы. Например, натураль-

ный каучук самопроизвольно растворяется в алифатических углеводородах и их смеси (бензине), а полистирол – в бензоле. При этом образуются истинные растворы. Эти же полимеры не могут самопроизвольно растворяться в воде или метаноле, однако в этих жидкостях они образуют коллоидные системы.

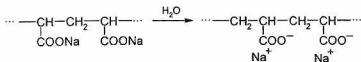
Типичной коллоидной системой является натуральный млечный сок каучуконосных растений, который называется *латексом*. Это водная дисперсия, или эмульсия капелек каучука в воде. Подобные дисперсии синтетических каучуков называют *синтетическими латексами*.

В натуральном латексе стабилизаторами являются различные белковые вещества, молекулы которых адсорбируются в поверхности раздела капля – среда. В синтетических латексах стабилизатором является эмульгатор, молекулы которого также адсорбируются на поверхности раздела полимер – среда. Для латексов справедливы все закономерности, характерные для коллоидных систем.

Полиэлектролиты. В настоящее время получены *синтетические полиэлектролиты* – полимеры, макромолекулы которых содержат ионогенные группы. В растворе макромолекулы полиэлектролитов способны диссоциировать с образованием подвижных ионов и многозарядного полимерного макроиона, т.е. в одной макромолекуле возникает большое число периодически повторяющихся зарядов. Такой *полиион* окружен эквивалентным количеством малых противоположно заряженных ионов (*противоионов*). Размеры полииона на несколько порядков превышают размеры противоионов.

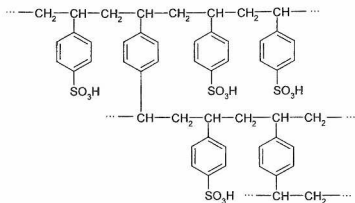
Подобно другим *ионитам*, полиэлектролиты делятся на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Заряд слабых поликислот и полиоснований определяется константами диссоциации ионогенных групп и существенно зависит от pH раствора. Сильные полиэлектролиты в водных растворах полностью ионизованы независимо от значения pH. Полиэлектролиты, содержащие подвижный катион, называются *катионитами*, а подвижный анион – *анионитами*.

Типичные слабые *поликислоты* – полиакриловая, полиметакриловая, полиглутаминовая, полигалактуроновая, альгиновая, гиалуроновая, хондроитиновая, полиуроновые. Так, например, растворимые в воде соли полиакриловой и полиметакриловой поликислот диссоциируют в растворе:



Сильные поликислоты – полиэтиленсульфокислота, полистиролсульфокислота, гепарин, а также полифосфорная кислота, ионогенные группы которой располагаются в основной цепи.

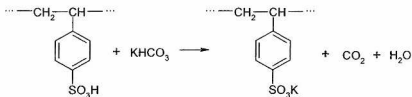
Большое значение имеют так называемые *сшитые полиэлектролиты*, которые получают, вводя ионизирующие группы в различные сетчатые полимеры. Например, если сополимеры стирола и дивинилбензола сульфатируют серной кислотой в присутствии сульфата серебра в качестве катализатора, то продукты сульфирования



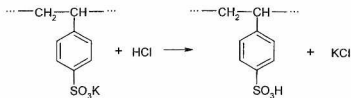
имеют пространственное строение и поэтому нерастворимы. Они получили большое практическое применение в качестве ионообменных смол.

Сульфированные сополимеры стирола с дивинилбензолом являются катионитами, так как содержат подвижный атом водорода, способный обмениваться на другие катионы:

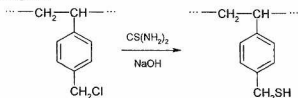
1) катионный обмен:



2) регенерация ионообменной смолы:

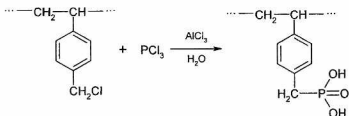


При взаимодействии хлорметилированного полистирола с тиомочевинной $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в присутствии щелочи получается гидросульфидное производное полистирола:

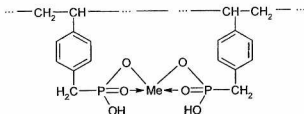


Гидросульфидная группа легко окисляется до сульфидной, которая столь же легко восстанавливается. Это дает возможность использовать полимеры с гидросульфидными группами в качестве ионо- и электронообменных смол. Гидросульфидная группа является активным центром большого числа ферментов и входит в состав многих биополимеров, выполняя ответственные функции в организме.

В результате взаимодействия хлорметилированного полистирола с PCl_5 в присутствии AlCl_3 и последующего гидролиза образуются полифосфониевые кислоты



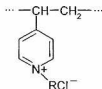
которые способны образовывать хелатные комплексы с ионами тяжелых металлов (Co, Cu, Fe):



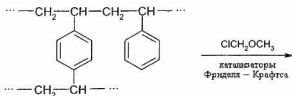
Эти полимеры используются в качестве избирательных ионных адсорбентов. Хлорметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом приме-

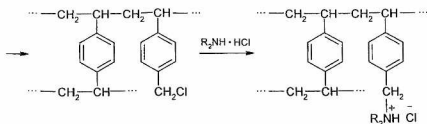
няется в качестве твердого носителя при синтезе полипептидов по методу Меррифилда.

К слабым *полиоснованиям* относятся главным образом полимеры, содержащие атомы азота, способные присоединять протон в водных растворах, например, поли-4-винилпиридин, поливиниламин, полиэтиленмин (с вторичными атомами азота в основной цепи). Сильные полиоснования, например, поли-4-винил-N-этилпиридинийбромид (в форме свободного основания неустойчив), получают истощающим алкилированием атомов азота слабых полиоснований. С увеличением молекулярной массы алкильной группы, присоединенной к атому азота, увеличивается ее гидрофобность; при этом от обычных полиэлектролитов можно перейти к так называемым *полимылам*, образующим в водных растворах мицеллы. Сильные основания с четвертичными атомами азота в основной или боковой цепях называются *ионами*, например, поли-4-винил-N-алкилпиридинийхлорид:



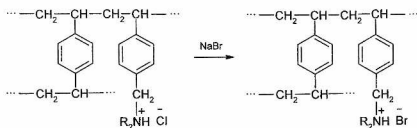
Эти полиэлектролиты устойчивы в водных растворах в виде свободных полиоснований; такие растворы обладают свойствами щелочей. К сильным основаниям относятся и другие ионные полимеры, в макромолекулах которых находятся четвертичные атомы фосфора и третичные атомы серы. Одним из методов синтеза сильного основания с четвертичным атомом азота в боковой цепи является хлорметилирование сополимера стирола с дивинилбензолом с последующим аминированием хлорметильного производного вторичными аминами, что находит применение для получения анионообменной смолы:



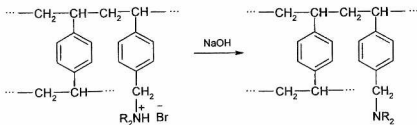


Такие полиэлектролиты способны к обмену анионами по схеме:

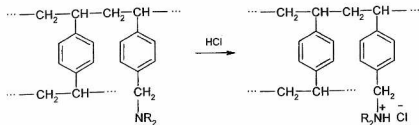
1) анионитный обмен



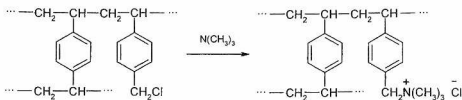
2) регенерация ионообменной смолы:



3) поглощение кислоты:



При обработке хлорметилированного полистирола или сополимера стирола с дивинилбензолом третичными аминами получают четвертичные аммониевые соли, которые также используются в качестве ионообменных смол:



В качестве третичных аминов используют триметиламин, диметилаэтиламин, пиридин и др.

Амфолиты содержат как кислотные, так и основные группы, например amino- и сульфогруппы, amino- и карбоксильные группы, которые могут иметь различную силу. Простейшие полиамфолиты – сополимеры непереломных органических кислот и оснований, например сополимер метакриловой кислоты и 4-винилпиридина. Суммарный заряд полиамфолитов при изменении pH раствора меняет знак. Значение pH, при котором средний суммарный заряд макромолекул полиамфолита равен нулю, называется *изоэлектрической точкой* (pI). В этой точке свойства полиамфолитов претерпевают существенные изменения, например снижается их растворимость, сильно падает вязкость растворов. Полиамфолитами являются важнейшие биополимеры – белки и нуклеиновые кислоты.

2.1. Растворение и набухание полимеров

Полимер не может быть растворен в любой жидкости. В одних жидкостях (при непосредственном контакте с ними) данный полимер самопроизвольно растворяется. В других жидкостях никаких признаков растворения не наблюдается. Например, поливинилацетат самопроизвольно растворяется в ацетоне и не взаимодействует с водой. Желатин отлично растворяется в воде, но не взаимодействует с этиловым спиртом. Очевидно, в одних случаях полимер и низкомолекулярные жидкости (НМЖ) имеют взаимное сродство, а в других сродство отсутствует, поэтому в первом случае следует ожидать образования истинного раствора, а во втором – коллоидного.

Вследствие огромной разницы в размерах молекул полимера и растворителя для истинных растворов полимеров характерна одна особенность: прежде чем раствориться, образец полимера набухает, т.е. поглоща-

ет НМЖ, увеличиваясь в массе и объеме. Если образец полимера разрезать на мелкие кусочки и залить растворителем, то набухает каждый кусочек, а затем все набухшие кусочки сливаются, образуя единый жидкий слой, состоящий из полимера и поглощенной им жидкости. В этом случае система представляет собой *истинный раствор низкомолекулярной жидкости в полимере*, где полимер играет роль растворителя, а НМЖ – растворенного вещества.

Следовательно, *набухание* – это процесс поглощения или сорбции, когда проникновение малых молекул растворителя в фазу больших цепных молекул приводит к заполнению каких-либо пустот или пор, каналов, как это происходит при поглощении жидкостей или их паров твердыми пористыми сорбентами. Одновременно с относительно быстрым заполнением пор идет более медленная диффузия растворителя между элементами надмолекулярной структуры полимера, вызывая *межструктурное набухание*. Кроме того, набухание обязательно связано с раздвижением цепей полимера (*внутриструктурное набухание*), т.е. сопровождается изменением его структуры и увеличением массы и объема образца. Причем проникновение растворителя в полимер быстрее всего происходит в областях с наиболее рыхлой упаковкой макромолекул по механизму капиллярного всасывания. При этом между молекулами полимера и диффундирующего в него растворителя происходит взаимодействие (*сольватация*), которое не приводит к разрыву химических связей вдоль цепи, а нарушаются только более слабые межмолекулярные связи.

Скорость проникновения растворителя от поверхности вглубь полимера зависит от степени термодинамического сродства растворителя и полимера, уровня межмолекулярного взаимодействия в полимере, температуры и других условий процесса. На начальной стадии набухания распределение растворителя в объеме полимера неоднородно: поверхностные слои, непосредственно контактирующие с растворителем, содержат наибольшее его количество, а в средних слоях растворителя нет. В результате образец полимера сильно деформируется и в нем возникают большие внутренние напряжения, вызывающие разрыв наиболее растянутых (напряженных) участков макромолекул. Однако при достижении растворителем центральных областей набухающего образца его концентрация в полимере постепенно выравнивается. Поэтому процесс *набухания* можно представить как процесс одностороннего смешения, обусловленный большими размерами молекул полимера. При этом образуются две сосуществующие фазы, разделенные поверхностью раздела и находящиеся в равновесии: раствор низкомолекулярного растворителя в полимере и чистый растворитель, или разбавленный раствор полимера в растворителе. Доказательством этого является растворение деструктурированных полимеров без предварительного набухания.

При рассмотрении разбавленных растворов часто пользуются представлением о координационной сфере, представляющей собой область той или иной формы и размера, занятую звеньями макромолекул. В разбавленных растворах, когда такие сферы не соприкасаются (условие разбавленности) и расстояние между ними превышает собственные размеры макромолекул, можно различить области, состоящие из одного растворителя (концентрация сегментов полимера равна нулю), и такие, в которых находятся более или менее набухшие макромолекулярные статистические клубки, возникающие у многих полимеров в качестве наиболее вероятной формы в результате внутримолекулярного движения. Концентрация сегментов внутри клубка совершенно не зависит от концентрации полимера в растворе и будет для данных условий постоянной величиной, зависящий от температуры и «качества» растворителя. При случайном столкновении клубков сегменты одной из макромолекул будут препятствовать проникновению в область, занятую ею, сегментов второй макромолекулы. Обе они будут стремиться прежде всего занять свободные объемы, а не области, в которых размещены другие частицы. Для учета этого эффекта вводят понятие *исключенного объема*, как объема, из которого данная макромолекула вытесняет все другие.

Различают ограниченное и неограниченное набухание (рис. 2.1).

Неограниченное набухание – это процесс самопроизвольного растворения, когда цепи полимера отделяются друг от друга и перемешиваются с молекулами НМЖ. Неограниченное набухание аналогично неограниченному смешению жидкостей, например воды и этилового спирта или воды и серной кислоты.

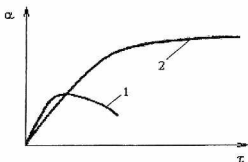


Рис. 2.1. Кривые неограниченного (1) и ограниченного (2) набухания полимеров:
 α – степень набухания;
 τ – продолжительность процесса

Если осторожно налить одну жидкость поверх слоя другой жидкости, то происходит их взаимное проникновение друг в друга: молекулы спирта

проникают в фазу воды, а молекулы воды – в фазу спирта. Поскольку молекулы обеих жидкостей малы и подвижны, их взаимное проникновение происходит с одинаковыми скоростями, и жидкости смешиваются.

Особенность растворения полимера, как уже отмечалось, состоит в том, что смешиваются компоненты, молекулы которых различаются в тысячи раз по своим размерам и, следовательно, по подвижности. Подвижность молекул НМЖ очень велика, поэтому при соприкосновении с полимером ее молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, раздвигая его цепи (полимер набухает); проникновение малоподвижных макромолекул в фазу НМЖ требует длительного времени. Поэтому процесс растворения полимеров разделен во времени: растворению всегда предшествует набухание.

Неограниченное набухание характерно для линейных аморфных полимеров с невысокой степенью полимеризации, сольватированные макромолекулы которых легко и быстро могут переходить в раствор. Степень набухания, после которой начинается растворение, должна быть достаточной для полной сольватации макромолекул и их отделения от остальной массы набухающего полимера, т.е. растворения. Через определенный промежуток времени, после того как цепи полимера уже достаточно раздвинуты и ослаблено взаимодействие между ними, начинается диффузия макромолекул в фазу растворителя. При этом образуется слой более разбавленного раствора полимера, сосуществующий со слоем более концентрированного раствора. Со временем макромолекулы равномерно распределяются по всему объему растворителя, и концентрации обоих слоев становятся равными, образуя однофазную гомогенную систему. Таким образом, весь процесс растворения полимера можно разделить на четыре этапа:

- 1) система гетерогенная – присутствуют фаза полимера и фаза низкомолекулярного растворителя;
- 2) система гетерогенная – одна фаза представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере (набухший полимер), а вторая – низкомолекулярную жидкость;
- 3) система гетерогенная – одна фаза является раствором низкомолекулярной жидкости в полимере, а вторая – раствором полимера в этой жидкости;
- 4) система гомогенная – в результате все большего проникновения макромолекул в низкомолекулярную жидкость обе фазы становятся тождественными.

Кинетика неограниченного набухания некоторых полимеров показана на рис. 2.2. До точки *a* для всех полимеров наблюдается постепенно замедляющееся увеличение степени набухания (вследствие более интенсивного набухания в начале процесса). В точке *a* скорость растворения становится равной скорости набухания, и некоторое время степень набухания не изменяется. В точке *b* скорость растворения начинает превышать скорость

набухания, и масса образцов уменьшается. Между точками а и в образцы имеют максимальную степень набухания $\alpha_{\text{макс}}$ в течение времени Δt . Из сопоставления кривых набухания можно сделать вывод, что чем ниже молекулярная масса, меньше разветвленность макромолекул и межмолекулярное взаимодействие и выше термодинамическое сродство между полимером и растворителем, тем меньше $\alpha_{\text{макс}}$ и Δt .

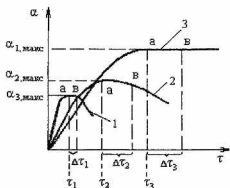


Рис. 2.2. Кинетика неограниченного набухания линейных полимеров при 290 К (α – степень набухания, τ – продолжительность): 1 – неразветвленные или с невысокой молекулярной массой; 2 – с высокой молекулярной массой или разветвленные; 3 – с высокой молекулярной массой и сильным межмолекулярным взаимодействием

Таким образом, форма кинетических кривых набухания зависит от структуры полимера и степени термодинамического сродства его к растворителю. При изменении внешних условий ограниченное набухание может перейти в неограниченное, и наоборот. Так, при очень высокой молекулярной массе или сильном межмолекулярном взаимодействии некоторые полимеры (например, белки) растворяются крайне медленно (кривая 3) и могут сохранять максимальную степень набухания в течение длительного времени, т. е. характеризуются *ограниченным набуханием*. Для растворения таких набухших полимеров требуется перемешивание и повышение температуры; при этом межмолекулярное взаимодействие ослабляется и повышается подвижность макромолекул, что ускоряет их растворение. Учитывая это, при получении растворов полимеров никогда не следует вводить сразу все необходимое количество растворителя, поскольку при этом вокруг кусочков полимера образуется набухающая оболочка, затрудняющая дальнейшее проникновение растворителя внутрь кусочка. Переход макромолекул из набухшей оболочки в растворитель также осуществляется медленно, и процесс образования гомогенного раствора сильно замед-

ляется. Поэтому вначале рекомендуется прилить только такое количество растворителя, которое покроет тонким слоем поверхность полимера. В результате набухания, которое происходит быстрее, чем растворение, образуется сплошной набухший прозрачный слой. Тогда можно будет при перемешивании добавлять остальное количество растворителя и доводить раствор до заданной концентрации; при этом набухание самопроизвольно переходит в растворение.

Ограниченным набуханием называется процесс взаимодействия полимеров с НМЖ, ограничивающийся только стадией их поглощения. В этом случае самопроизвольного растворения не происходит, так как цепи полимера полностью не отделяются друг от друга, что наблюдается при невысоком термодинамическом сродстве полимера к растворителю, а также когда макромолекулы полимера соединены прочными поперечными связями в пространственную сетку. Поэтому следует различать процесс ограниченного набухания для линейных и пространственных полимеров.

Для *линейных* полимеров данный процесс набухания аналогичен ограниченному смещению жидкостей, т.е. зависит от определенных условий. Так, при обычных условиях энергия взаимодействия цепей между собой больше энергии их взаимодействия с молекулами растворителя. Повышение температуры способствует нарушению связи между цепными молекулами, и ограниченное набухание переходит в неограниченное. Примером может служить процесс растворения полипептидов (белков), содержащих прочные водородные связи, которые не могут быть полностью разрушены водой при комнатной температуре, а только при нагревании до $30 - 40^\circ\text{C}$, когда и образуется гомогенный раствор.

Если в полимере имеется *пространственная сетка*, образованная химическими связями, то редкие поперечные связи между макромолекулами на первой стадии набухания полимера не затрудняют диффузию в него молекул растворителя. Поэтому в первый период набухание происходит с максимальной скоростью. Однако сольватация растворителя звеньями макромолекул, расположенными между узлами сетки, снижает их подвижность, приводит к увеличению расстояний между ними, растяжению и распрямлению макромолекул, уменьшению энтропии системы, появлению сильных механических напряжений и даже разрыву некоторых перенапряженных участков; скорость набухания при этом уменьшается.

С увеличением числа поперечных связей, т.е. густоты пространственной сетки, степень и скорость набухания снижаются. Кинетика ограниченного набухания сетчатых полимеров показана на рис. 2.3. Своеобразный вид кривой 3 объясняется экстракцией из набухающего сетчатого полимера растворимых низкомолекулярных компонентов смеси и их растворением. На участке $a - b$ скорости набухания и растворения одинаковы, на участке $b - c$ преобладает растворение, на участке $c - d$ растворение заканчивается. Степень набухания α_1 соответствует максимуму набухания

смеси сетчатый полимер + растворимый компонент, α_2 – максимуму набухания сетчатого полимера, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – количеству растворившегося компонента. В результате вымывания растворимых примесей при набухании полимеров линейного или сетчатого строения иногда наблюдается явление *отрицательного набухания* – не увеличение, а уменьшение массы образца во времени.

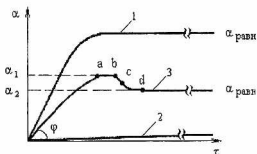


Рис. 2.3. Кинетика ограниченного набухания сетчатых полимеров:
1 – редкосетчатые; 2 – густосетчатые;
3 – сетчатые, содержащие экстрагируемые компоненты

Процесс набухания характеризуют несколькими показателями: степенью набухания, скоростью, кинетикой набухания, контракцией, давлением набухания и др.

Степень набухания характеризует увеличение массы (α_m) или объема (α_o) полимера в результате набухания его в определенных условиях (форма и размеры образца, продолжительность, температура и др.). Степень набухания можно определить только у ограниченно набухающих полимеров, так как при неограниченном набухании сам полимер начинает растворяться и масса образца уменьшается. Степень набухания изменяется во времени. Расчет степени набухания ведут по формулам:

$$\alpha_m = \frac{m_n - m_o}{m_o} \cdot 100\% ; \quad \alpha_o = \frac{V_n - V_o}{V_o} \cdot 100\% ,$$

где m_n, m_o – масса стандартного образца полимера после и до набухания;
 V_n, V_o – объем стандартного образца после и до набухания.

Как видно из рис. 2.3, начиная с определенного времени степень набухания становится постоянной. Величина степени набухания, которой соответствует появление горизонтального участка на кривой, называется *максимальной*, или *равновесной степенью набухания* $\alpha_{\text{равн}}$. У различных полимеров равновесная степень набухания устанавливается через разные

промежутки времени, что имеет большое практическое значение. Так, равновесная степень набухания одного полимера (кривая 1) может быть больше, чем у другого (кривая 3). Следовательно, при нахождении их в данной жидкости в течение длительного времени первый образец набухает значительно больше. Если определять степень набухания через какой-то более короткий промежуток времени, то в некоторых случаях может наблюдаться обратная картина: степень набухания второго образца окажется больше, чем первого. Следует также отметить, что степень набухания полимеров в органических растворителях зависит от молекулярной массы растворителя: чем она ниже, тем больше степень набухания.

Анализ изменения степени набухания в различных условиях позволяет судить о структуре полимера и его эксплуатационных свойствах. Поэтому определение степени набухания используется на практике при испытании готовых полимерных изделий, предназначенных для работы в жидких и газовых средах, а равновесной степени набухания – для оценки степени сшивания цепей полимера и его способности к набуханию.

При набухании полярных полимеров в полярных растворителях увеличение объема полимера обычно сопровождается уменьшением объема всей системы (суммы объемов полимера и растворителя до набухания), т.е. $V_n < V_o + V_p$, где V_p – объем растворителя, вызвавшего увеличение V_o до V_n . Такое уменьшение объема системы называется *контракцией* (от латинского contractio – сжатие, сжимание). Это явление обусловлено ориентацией молекул растворителя и их более плотным расположением на поверхности макромолекул при сольватации, чем в растворе, а также заполнением растворителем микропор внутри аморфных областей полимера. Контракция V может быть определена по эмпирическому уравнению

$$V = \alpha m / (\beta + m)$$

где α и β – константы; m – масса растворителя, поглощенного при набухании 1 г полимера.

Контракция прямо пропорциональна интегральной теплоте набухания $q_{\text{инт}}$, т.е. $V/q_{\text{инт}} = \text{const}$.

Скорость набухания зависит от скорости диффузии растворителя в полимер. Она может быть оценена по увеличению массы (v_m) или степени набухания (v_a) образца полимера за данный отрезок времени:

$$v_m = \frac{m_2 - m_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta m_i}{\Delta \tau_i}; \quad v_a = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta \alpha_i}{\Delta \tau_i},$$

где m_1, m_2 – масса образца в момент времени τ_1 и τ_2 ;
 α_1 и α_2 – степень набухания в момент времени τ_1 и τ_2 .

Скорость набухания может также характеризоваться углом наклона φ кривой зависимости степени набухания от времени к оси абсцисс: чем больше φ , тем выше скорость (см. рис. 2.3).

Полимеры могут поглощать низкомолекулярные вещества не только из жидкой фазы, но и из газовой; если полимер набухает в данной жидкости, то он набухает и в ее парах. Скорость набухания в парах значительно меньше, но величина максимальной, или равновесной, степени набухания не изменяется.

При набухании полимерных материалов в условиях сохранения постоянного объема полимера внутри образца развивается очень высокое давление — *давление набухания*. Оно зависит от энергии взаимодействия полимера с растворителем, концентрации полимера в набухшей системе, условий процесса и может быть определено по уравнению

$$P_p = p_0 c^k$$

или в логарифмической форме:

$$\ln P_p = \ln p_0 + k \ln c,$$

где P_p — давление, развиваемое растворителем внутри полимера; p_0 — константа, определяемая химическим строением полимера и растворителя, температурой процесса; c — содержание сухого полимера в набухающем образце; k — константа.

Обычно чем больше значение константы p_0 , тем выше $\alpha_{\text{равн}}$ при ограниченном набухании. Набухание полимерных изделий приводит не только к увеличению их объема и размеров, искажению формы, но и к резкому снижению прочности. Изменение свойств полимера при набухании в значительной степени зависит от природы полимера и растворителя, с которым он соприкасается. Так, действию паров воды и водных растворов кислот, солей и других веществ наиболее подвержены полимеры с полярными функциональными группами, например, целлюлоза, белки и др. Равновесное содержание влаги в полимере (в % к его массе при данной влажности воздуха) минимально у полиолефинов (полиэтилен — 0,1%), более значительно у аминопластов и полиамидов (капрон — до 4%), очень высокое у белков (10% и более). Влажность существенно влияет на свойства полимеров, особенно при высокой температуре. Она снижает прочность, диэлектрические показатели и прозрачность.

Вода в полимерах способствует протеканию гидролиза и других химических реакций, облегчает подвижность структурных элементов, что может привести к их разрушению; часто способствует разрушению полимеров под действием плесени. С водой в полимер попадают различные примеси, растворенные в ней. Поэтому при изготовлении изделий из по-

лимеров тщательно контролируют и регулируют влажность полимеров и всех других компонентов. В процессе эксплуатации изделий из полимеров вода может вымывать из них различные компоненты. Например, при соприкосновении с водой поливинилхлоридной пленки из нее вымываются стабилизаторы и пластификаторы.

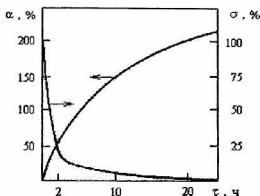


Рис. 2.4. Изменение степени набухания α и прочности σ вулканизатов в процессе набухания в органическом растворителе

На рис. 2.4 показано, как изменяется прочность (как и другие физико-механические показатели) вулканизатов в процессе их набухания. Она быстро снижается в первый период набухания задолго до достижения максимальной степени поглощения.

Кроме того, как уже было отмечено, процесс набухания сопровождается разрушением межмолекулярных и водородных связей, разрывом наиболее напряженных макромолекул, что приводит к возникновению свободных радикалов, которые могут инициировать реакции деструкции. Интенсивная окислительная деструкция наблюдается при повышении температуры или если сам растворитель легко окисляется. При этом весьма существенно снижается прочность полимера.

2.2. Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров

На способность полимеров образовывать гомогенные, термодинамически устойчивые растворы влияют следующие факторы:

- 1) химическая природа полимера и растворителя;
- 2) молекулярная масса полимера;
- 3) гибкость цепи полимера;
- 4) плотность упаковки макромолекул;

- 5) фазовое состояние полимера;
- 6) неоднородность химического состава цепи полимера;
- 7) поперечные химические связи;
- 8) температура.

Природа полимера и растворителя. Издавна существовало эмпирическое правило «подобное растворяется в подобном», поэтому основным фактором, обуславливающим набухание и растворение полимеров, является химическое строение их цепей и молекул растворителя и прежде всего их полярность. Если полимер и растворитель близки по полярности, то наблюдается набухание (неограниченное или ограниченное), так как энергии их межмолекулярного взаимодействия примерно одинаковы; если же они резко различаются по полярности, то набухания и растворения полимера не происходит.

Рассмотрим растворы, в которых проявляются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия, т.е. дисперсионные, деформационные и диполь-дипольные взаимодействия. Если жидкости неполярны, т.е. обладают нулевым дипольным моментом, и между ними действуют только дисперсионные силы, то они обычно хорошо смешиваются друг с другом в широком диапазоне температур. С этой точки зрения можно ожидать, что аморфные *неполярные* полимерные углеводороды (полиизобутилен, полиизопрен, полибутадиен) будут неограниченно смешиваться с предельными низкомолекулярными углеводородами и их смесями (бензин), что и наблюдается в действительности. Такие полимеры не растворяются и не набухают в полярных жидкостях (ацетон и др.) и в особенности в жидкостях, способных к образованию водородных связей (вода, низшие спирты). Наоборот, *полярные* полимеры (целлюлоза, нитрат целлюлозы, поливиниловый спирт, полиакрилонитрил и др.) совершенно не растворяются в неполярных жидкостях, но склонны к взаимодействию с жидкостями, близкими к ним по полярности. И, наконец, полимеры, в состав которых входят группы *средней полярности*, растворяются, соответственно, в жидкостях средней полярности. Например, полистирол и полиметилметакрилат не растворяются и не набухают ни в воде, ни в предельных углеводородах. Однако полистирол неограниченно смешивается с ароматическими углеводородами (толуол, бензол, ксилол, этилбензол) и некоторыми эфирами, а полиметилметакрилат хорошо растворяется в дихлорэтаноле.

Полярность вещества обычно характеризуют величиной постоянного дипольного момента, который, однако, не является эффективной мерой полярности. Например, все алифатические спирты или кетоны обладают практически одинаковым дипольным моментом и совершенно различной растворяющей способностью по отношению к другим жидкостям и полимерам, которая зависит от длины алкильного радикала. При одном и том же значении дипольного момента чем длиннее алкильный радикал в молекуле спирта или кетона, тем лучше в них растворяются или набухают не-

полярные и хуже – полярные полимеры. Таким образом, растворимость, или смешиваемость компонентов зависит от наличия конкретных функциональных групп, между которыми проявляются так называемые специфические взаимодействия. К ним относятся водородные и донорно-акцепторные связи, приводящие к образованию сольватированных комплексов.

В образовании *водородной связи* принимают участие две функциональные группы, одна из которых является донором протона (кислотная группа), а другая – акцептором протона (основная группа). В связи с этим принята классификация соединений по типу водородных связей.

Класс А – это соединения, содержащие только протонодонорные группы. К ним относятся галогенсодержащие соединения с числом атомов галогена, достаточным для активации водорода. Это CHCl_3 , CHBr_3 , CH_2Cl_2 и др. Водородные связи могут образовывать группы CH ацетилена, фенилацетилена. Из полимеров к такому классу соединений относятся поливинилхлорид, полихлоропрен и др.

Класс В – это соединения, содержащие протоноакцепторные (или электронодонорные группы): кетоны, альдегиды, простые и сложные эфиры, третичные амины, олефины, бензол и др. ароматические соединения; акцепторами протонов являются атомы О, N, F. Протоноакцепторные группы имеют политетрафторэтилен, поливинилацетат, полиакрилаты и т.д.

Класс АВ – соединения, содержащие как протонодонорные, так и протоноакцепторные группы: спирты, кислоты, амиды, оксимы, первичные и вторичные амины, вода. Сюда же относятся целлюлоза, поливиниловый спирт, полиакриловые и полиметакриловые кислоты, полиамиды и др.

Класс N – соединения, не имеющие групп, способных к образованию водородных связей – это CS_2 , CCl_4 , насыщенные углеводороды*.

Способность соединений к образованию водородной связи тесно связана с их способностью к взаимной смешиваемости. Так, соединения класса N хорошо смешиваются друг с другом и значительно хуже с соединениями других классов, особенно класса АВ. Для таких веществ основным видом взаимодействия является дисперсионное.

Молекулы соединений классов А и В с себе подобными молекулами не могут образовывать водородные связи. Например, в хлороформе или в ацетоне водородные связи отсутствуют. Но эти вещества образуют водородные связи друг с другом. Полимеры, обладающие только протонодонорными или только протоноакцепторными группами, в растворах не склонны к ассоциации, но они могут образовывать водородные связи с жидкостями классов А, В и АВ. Полимеры, содержащие оба типа групп, также могут растворяться в жидкостях класса А, В и АВ – все зависит от соотношения прочности водородных связей, контактов полимер – полимер, полимер – растворитель и растворитель – растворитель, т.е. все зави-

* В последние годы показано, что водород метиленовых групп может образовывать слабые водородные связи

сит от партнера. Так, поливиниловый спирт, который относится к классу АВ, может взаимодействовать и с водой, и с низшими спиртами, но его способность растворяться в этих жидкостях зависит от температуры.

Кроме водородной связи очень большую роль при растворении полимеров играет *донорно-акцепторная*, или *координационная* связь. Это – тип химической связи, которая образуется, если один компонент способен отдавать пару электронов, а другой компонент имеет свободные орбитали, чтобы их принять. Растворители, отдающие пару электронов, называются донорными, а принимающие – акцепторными.

Донорная способность растворителя характеризуется донорным числом, которое определяется по отношению к какому-либо стандартному акцептору. В табл. 2.1 приведены донорные числа некоторых растворителей, определенные по отношению к SbCl_5 , а также значения их дипольных моментов, диэлектрической проницаемости и параметров растворимости.

Известно, что донорные числа зависят от партнера, и если взять другое акцепторное вещество, то значения донорных чисел могут измениться. Однако даже из этого ряда видно, что обычно употребляемые растворители обладают донорными числами меньшими, чем вода. Они являются, как правило, плохими растворителями трудно растворимых полимеров, которые растворяются в жидкостях с большими значениями донорных чисел. Хорошим растворителем поливинилхлорида и многих других полярных полимеров является тетрагидрофуран, несмотря на то, что он имеет нулевой дипольный момент. И другие жидкости с большими донорными числами характеризуются малыми величинами дипольных моментов.

Таблица 2.1

Донорные числа, относительная диэлектрическая проницаемость, дипольный момент и параметр растворимости некоторых растворителей

Растворитель	Дч _{SbCl₅}	ϵ'	μ_0, D	$\delta \cdot 10^{-3}$ (Дж/м ³) ^{0,5}
Нитробензол	4,4	34,8	4,3	20,0
Бензонитрил	11,9	25,2	4,4	16,8
Ацетон	17,0	20,7	2,9	20,0
Этилацетат	17,1	6,0	1,8	18,2
Вода	18,0	81,0	1,8	47,0
Тетрагидрофуран	20,0	7,6	0	19,8
Диметилформамид	26,6	36,1	2,0	24,2
Диметилацетамид	27,8	38,9	2,0	21,6
Диметилсульфоксид	29,8	45,0	4,0	25,8
Диэтилацетамид	32,2	—	2,0	19,8

Приведенные в таблице 2.1 данные наглядно показывают отсутствие корреляции между донорными числами, дипольными моментами, диэлектрической проницаемостью и параметром растворимости растворителя. Поэтому растворимость полимеров сложного строения (полиуретанов, полиамидов и особенно ароматических полимеров) не находится и не может находиться в корреляции с величинами μ и ϵ растворителя.

Ароматические полимеры способны к образованию π -комплексов, т.е. комплексов, образованных подвижными π -электронами ароматических колец и свободными орбиталями молекул растворителя, в том числе и молекул ароматических растворителей. Этим объясняется хорошая растворимость полистирола в ароматических углеводородах и в некоторых хлорпроизводных (тетрахлорэтаноле, хлороформе).

Все сказанное выше свидетельствует об исключительно сложном характере взаимодействия полимеров с растворителями, которое, кроме того, зависит от формы и размера макромолекул, от их способности к конформационным превращениям, молекулярной массы, плотности упаковки и других факторов.

Молекулярная масса полимеров. С увеличением молекулярной массы полимера в любом полимергомологическом ряду способность к растворению в одном и том же растворителе всегда понижается. Если, например, низкомолекулярные гомологи могут неограниченно растворяться в данной жидкости, то высокомолекулярные – только ограниченно набухают или даже не смешиваются. Это обусловлено большими энергиями взаимодействия, суммирующимися по всей длине цепи, и более ограниченной подвижностью звеньев цепи, связанных между собой химическими связями. Поэтому для отделения длинных цепей требуется большая затрата энергии, чем для коротких. Такое различие в способности к растворению используется для разделения полимера на фракции.

Гибкость цепи полимера. Растворение полимера тесно связано с гибкостью его цепи. Механизм растворения заключается в отделении цепей друг от друга и диффузии их в фазу растворителя. Если цепь гибкая, то отдельные ее участки могут легко раздвигаться, а звенья способны обмениваться местами с молекулами растворителя. Набухание таких полимеров облегчается тепловым движением звеньев, а диффузия цепей осуществляется последовательным перемещением групп звеньев, что не требует больших затрат энергии на преодоление межмолекулярных взаимодействий. Поэтому аморфные полимеры с гибкими цепями, как правило, неограниченно набухают, т.е. растворяются в любой неполярной жидкости.

Жесткие цепи могут перемещаться как целое, что при наличии высокой молекулярной массы очень затрудняет их диффузию. Их звенья уже не могут независимо друг от друга обмениваться местами с молекулами растворителя. Поэтому аморфные линейные полимеры, жесткость цепей которых обусловлена присутствием полярных групп, хорошо набухают в

сильнополярных жидкостях, но, как правило, не растворяются в них при обычных температурах. Для растворения таких полимеров необходимо сильное взаимодействие между полимером и растворителем. Например, целлолоза растворяется в четвертичных аммониевых основаниях, т.е. в жидкостях, с которыми она может образовывать комплексы.

Плотность упаковки макромолекул. Энергия межмолекулярного взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию в шестой степени. Поэтому самые незначительные изменения в расстояниях, т.е. в плотности упаковки макромолекул, могут резко изменить энергию взаимодействия. Так, более рыхлая упаковка должна способствовать улучшению растворимости, а более плотная — ее ухудшению. Например, хорошая растворимость полистирола и ряда кардовых ароматических полимеров связана с рыхлой упаковкой их макромолекул.

Плотно упаковываться могут и очень гибкие, и очень жесткие цепи, что по-разному сказывается на их растворимости. Гибкоцепные аморфные неполярные полимеры, несмотря на плотную упаковку, хорошо растворимы в неполярных жидкостях благодаря возможности осуществления сегментального движения. Плотно упакованные жесткоцепные полимеры лишены этой возможности и поэтому очень трудно растворимы. Это характерно для таких ароматических полиамидов, как поли-*n*-бензамид, поли-*n*-терефталамид и других плотно упакованных полигетероариленов. Повышению их растворимости способствует введение кардовых группировок, разрыхляющих их структуру. Но и кардовые полигетероарилены не растворяются в таких жидкостях, как бензол или нитробензол, а растворяются в тех, с которыми они могут образовывать комплексы.

Фазовое состояние полимеров. Поскольку на растворимость влияет плотность упаковки макромолекул, то понятно, что кристаллические полимеры значительно хуже растворяются, чем аморфные. Это объясняется наличием в кристаллической решетке полимера предельно вытянутых ориентированных цепей и большим межмолекулярным взаимодействием. Для отрыва цепей друг от друга необходимо одновременно нарушить большое число связей, что требует значительной затраты энергии. Поэтому кристаллические, даже неполярные полимеры при комнатных температурах, как правило, не растворяются в жидкостях, близких им по полярности. Для растворения кристаллических полимеров их следует нагреть до температур, близких к температурам плавления. Например, при 20°C полиэтилен низкого давления только ограниченно набухает в *n*-гексане, а растворяется в нем при нагревании; политетрафторэтилен не растворяется ни в одном из известных растворителей в широком диапазоне температур.

Неоднородность химического состава. Многие полимеры в зависимости от условий их получения могут иметь неодинаковый химический состав и поэтому обладают различной растворимостью. Например, образцы ацетата целлюлозы могут иметь разную степень ацетилирования, нит-

раты целлюлозы – разную степень нитрования, образцы промышленного поливинилового спирта могут содержать разное число ацетильных групп. Поэтому триацетат целлюлозы растворяется в метиленхлориде, ледяной уксусной и муравьиной кислотах, но ограниченно смешивается с кетонами и эфирами. Ацетат целлюлозы, содержащий 54 – 57 % ацетильных групп, неограниченно смешивается с ацетоном и другими кетонами. Нитрат целлюлозы, содержащий 10 – 12 % азота, неограниченно смешивается с ацетоном, а тринитрат целлюлозы в нем только незначительно набухает. При этом оба нитрата с водой и углеводородами не взаимодействуют.

Поперечные химические связи. Наличие даже небольшого количества химических связей между цепями препятствует их отделению друг от друга и переходу в раствор. Чтобы получить нерастворимый полимер, достаточно создать хотя бы одну связь между соседними цепями. Например, при вулканизации каучуков серой на 2 моль полимера требуется 1 моль серы. Это означает, что при средней молекулярной массе каучука, равной 100000 , на $20 \cdot 10^4$ г каучука требуется всего 32 г серы, чтобы совершенно лишить полимер способности растворяться в любых растворителях. Причем полимеры сетчатого строения не становятся растворимыми при нагревании до любых температур, вплоть до температуры их разложения. Если число поперечных связей в полимере сравнительно невелико, т.е. отрезки цепей между узлами сетки достаточно большие, то молекулы растворителя могут проникать в фазу полимера. Это сопровождается раздвижением сегментов соседних цепей; следовательно, сшитый полимер может ограниченно набухать. Например, неполярные сетчатые полимеры лучше набухают в неполярных жидкостях, полярные – в полярных. Полимеры, имеющие группы, способные к образованию водородных связей, набухают в жидкостях, с которыми они могут эти связи образовывать. Гибкие и рыхло упакованные сетки при прочих равных условиях набухают лучше, чем жесткие или плотно упакованные.

Увеличение числа поперечных связей приводит к уменьшению способности полимера поглощать НМЖ, а при наличии частой пространственной сетки полимер полностью теряет способность набухать. Так, при увеличении содержания серы в полимере способность вулканизатов каучука к набуханию непрерывно уменьшается, поэтому эбонит (вулканизат, содержащий около 32% масс. серы) уже совершенно не набухает. Резольные фенолоформальдегидные олигомеры линейного строения хорошо растворяются в ацетоне и спирте. Резитол, имеющий редкосетчатую структуру, только ограниченно набухает в этих растворителях, а резит полностью лишен способности даже набухать, так как представляет собой частую пространственную сетку.

Температура. Изменение температуры по-разному влияет на растворимость полимеров. Это отчетливо следует из рассмотрения фазового равновесия полимерных систем: для большинства полимеров растворимость с

повышением температуры увеличивается, а ограниченно набухающие линейные полимеры при нагревании неограниченно смешиваются с НМЖ.

2.3. Фазовое равновесие в системе полимер – растворитель. Критические температуры фазового растворения

Впервые в 1940 г. в работах В.А. Каргина, З.А. Роговина и С.П. Папкова было установлено, что растворы ВМС образуются самопроизвольно и могут храниться достаточно долго без изменения своих свойств, а также являются обратимыми системами, т.е. у них наблюдаются все признаки, свойственные истинным растворам. Анализируя диаграммы состояния бинарных смесей полимер – растворитель, которые были получены путем многократного нагревания и охлаждения растворов полимеров разной концентрации, они обратили внимание на то, что все точки на кривых взаимного смешения получены в равновесных условиях. Следовательно, состояние системы не зависит от пути достижения равновесия, а исследуемые растворы должны подчиняться правилу фаз, что послужило доказательством их термодинамической устойчивости.

Известно, что применимость правила фаз Гиббса является критерием обратимости, так как это основной закон равновесия для всех многофазных многокомпонентных систем:

$$\Phi = n + 2 - r, \quad (1)$$

где r – число фаз; n – число компонентов в системе; Φ – число степеней свободы.

Число *степеней свободы* Φ показывает, сколько термодинамических переменных, определяющих состояние системы (давление, температура, концентрация и др.), можно изменять произвольно, не вызывая изменения числа фаз в системе, т.е. не нарушая ее равновесия.

Компоненты системы – это индивидуальные вещества, наименьшее число которых является достаточным для образования всех фаз данной термодинамической системы.

В конденсированных системах (когда компоненты находятся только в жидком и твердом состояниях) изменение давления незначительно сказывается на свойствах, поэтому давление можно считать постоянным, и уравнение (1) принимает вид:

$$\Phi = n + 1 - r \quad (2)$$

На основании этого двухкомпонентная однофазная конденсированная система имеет две степени свободы, и ее состояние может определяться температурой и концентрацией одного из компонентов. При наличии двух фаз ($r = 2$) конденсированная двухкомпонентная система имеет только од-

ну степень свободы: изменение температуры вызывает изменение концентрации обеих фаз. В этом случае при некоторой температуре можно достигнуть такого состояния, когда обе фазы сливаются с образованием однофазного гомогенного раствора. И наоборот, однофазный гомогенный раствор при определенной температуре может расслоиться, или разделиться на две фазы. Такую температуру называют **температурой фазового растворения (расслоения)** и обозначают $T_{ф.р.}$. Раствор каждой концентрации имеет свою $T_{ф.р.}$, зависимость которой от состава фаз выражается **кривой взаимного смешения или пограничной кривой (бинодалью)**.

Состав фаз обычно принято выражать в массовых, мольных или объемных долях компонентов. Мольная доля второго компонента для бинарного раствора вычисляется по уравнению:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{g_2/M_2}{g_1/M_1 + g_2/M_2},$$

где n_1, n_2 — число молей первого и второго компонентов в растворе;

g_1, g_2 — массы компонентов в растворе;

M_1, M_2 — молярные массы смешиваемых компонентов.

Поскольку молекулярная масса полимера M_2 значительно превышает молекулярную массу растворителя M_1 , в растворах, содержащих даже большое (по массе) количество полимера, его мольная доля очень мала, в то время как мольная доля низкомолекулярного вещества близка к единице. Учитывая это, концентрацию растворов полимеров выражают обычно не в мольных, а массовых и объемных долях:

$$\omega_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2}, \quad \text{где } g_1, g_2 \text{ — массы компонентов;}$$

$$\varphi_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2}, \quad \text{где } v_1, v_2 \text{ — парциальные мольные объемы смешиваемых компонентов.}$$

Очевидно, что $\omega_1 + \omega_2 = 1$ и $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$.

Чаще всего концентрацию полимеров в растворе выражают количеством граммов, растворенных в 100 мл (г) растворителя.

Пограничные кривые могут иметь разный вид. Рассмотрим бинодаль, полученную В.А. Каргиным для вторичного ацетата целлюлозы в хлороформе (рис. 2.5).

Если один из компонентов взят в не слишком большом избытке и температура его не слишком высока, то смесь после взбалтывания разделяется на два слоя, причем нижний представляет собой насыщенный раствор хлороформа в ацетилцеллюлозе, а верхний — насыщенный раствор ацетил-

целлюлозы в хлороформе. По мере повышения температуры растет растворимость ацетилцеллюлозы в хлороформе и хлороформа в ацетилцеллюлозе, все меньше становится различие в составе двух слоев. Наконец, составы фаз становятся тождественными, и верхняя точка бинадали – *верхняя критическая температура смешения (ВКТС)* или *растворения (ВКТР)* – это предел, выше которого исчезает поверхность раздела фаз и возникает гомогенная система.

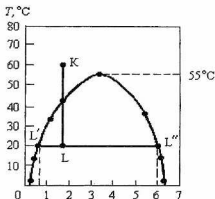


Рис. 2.5. Диаграмма состояния системы ацетилцеллюлоза – хлороформ

В данном случае ВКТР соответствует 55°C , и всякая точка, находящаяся вне области бинадали (точка K), дает температуру и концентрацию гомогенного однофазного раствора. Любая точка внутри этой области (точка L) отвечает двум фазам, в которых концентрация ацетилцеллюлозы при рассматриваемой температуре 20°C равна 0,1 и 0,6 %. Показано, что процесс строго обратим, и свойства системы не зависят от способа достижения равновесия.

В этом примере максимальное значение Φ при минимальном количестве фаз ($r = 1$) равняется трем, т.е. число переменных величин, полностью определяющих состояние системы, которые можно произвольно изменять без нарушения количества фаз, будет $2 + 2 - 1 = 3$. Поскольку небольшие колебания атмосферного давления не влияют на состояние системы, отпадает одна степень свободы, и величина Φ становится равной двум, т.е. остаются два переменных параметра: температура и концентрация. И действительно, вне области данной кривой однофазность сохраняется при любых произвольных изменениях температуры и концентрации для данной системы. Внутри области кривой смешения имеются уже две фазы, и тогда число степеней свободы будет:

$$\Phi = 2 + 2 - 2 - 1 = 1;$$

в этой области произвольное изменение концентрации без изменения числа фаз в системе невозможно, так как оба слоя представляют собой насыщенные растворы. Следовательно, концентрация уже не является независимой величиной и может быть изменена только путем повышения или понижения температуры, так как остается одна степень свободы в полном соответствии с правилом фаз. Аналогичные диаграммы были получены для систем: полистирол – циклогексан, полиизобутилен – бензол, полистирол – декалин и других высокомолекулярных соединений. Все указанные системы расслаиваются при охлаждении.

Однако имеется ряд полимеров, растворы которых расслаиваются при нагревании, т.е. они обладают *нижней критической температурой растворения (НКТР)*. Такие системы могут быть двух типов. Первый тип НКТР характерен для растворов, в которых между молекулами компонентов образуются сильные водородные или донорно-акцепторные связи, способствующие их смешению. При нагревании эти связи разрушаются тепловым движением, и смешиваемость компонентов ухудшается; НКТР таких систем лежит ниже температуры кипения растворителя. Подобное явление наблюдается в водных растворах олигомерных полиоксиалкиленгликолей, метилцеллюлозы, в системе нитрат целлюлозы – этанол и др.

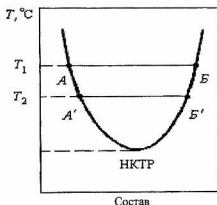


Рис. 2.6. Диаграмма состояния жидкость – жидкость с нижней критической температурой растворения

Второй тип НКТР, открытый Роулинсоном, наблюдается для систем, компоненты которых очень близки по химическому строению, но различаются размерами молекул. Расслоение системы в этом случае обусловлено большой разницей в свободных объемах полимера и растворителя и, как следствие, – в коэффициентах их объемного расширения. Поэтому при нагревании растворитель должен расширяться в большей степени, чем поли-

мер, но этого произойти не может, так как оба компонента находятся в единой системе. В результате по мере нагревания растворитель переходит в более сжатое состояние, что способствует образованию ассоциатов и выделению фазы чистого растворителя. Макромолекулы при этом также сближаются и образуют ассоциаты – система расслаивается. Критические температуры этого типа систем лежат в области температур, значительно превышающих температуру кипения растворителя – между его температурой кипения и критической температурой перехода жидкость – пар (рис. 2.6). Подобное явление было обнаружено для многих полимерных систем: полиэтилен – алканы, ацетат целлюлозы – ацетон, полистирол – циклогексан, поливинилацетат – этилацетат, поливиниловый спирт – вода, полистирол – этилбензол, полиизобутилен – алканы и др.

Система полимер – растворитель может также одновременно обладать ВКТР и НКТР, причем могут быть два случая их появления. В первом случае (рис. 2.7, а) диаграмма состояния выражается замкнутым контуром и ВКТР по шкале температур оказывается выше НКТР, например, для системы полипропиленоксид – вода. Во втором случае (рис. 2.7, б) НКТР обусловлена различными коэффициентами объемного расширения и лежит значительно выше ВКТР, например, полистирол – этилбензол. Существуют также системы, в которых критические температуры растворения вообще не наблюдаются (рис. 2.7, в): область вне бинодалей отвечает неограниченному смешению полимера с растворителем, т.е. однофазной системе, а внутри бинодалей – двухфазной. В отличие от низкомолекулярных систем жидкость – жидкость бинодали в системах полимер – низкомолекулярная жидкость сильно смещены в область малых концентраций полимера, т.е. критическая концентрация полимера очень мала. Это является результатом огромной разницы в размерах молекул смешиваемых компонентов.

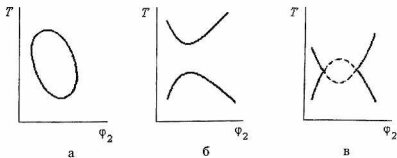


Рис. 2.7. Возможные случаи расслоения системы аморфный полимер – растворитель (φ_2 – объемная доля полимера в растворе)

Значения ВКТР и НКТР зависят от молекулярной массы полимера. Схематически это представлено на рис. 2.8. С увеличением молекулярной массы в ряду полимергомологов ВКТР возрастает, а НКТР снижается, т.е. температурная область гомогенного смешения сокращается. Это является свидетельством того, что полимеры с высокой молекулярной массой всегда растворяются хуже своих низкомолекулярных homologов. Критическая концентрация с ростом молекулярной массы уменьшается.

При получении диаграмм состояния следует также помнить, что при проведении обратного процесса (нагревания или охлаждения) однофазности можно не получить, так как время, необходимое для достижения равновесия (время релаксации), может быть очень велико. Это объясняется тем, что вследствие хаотического движения молекулы истинного раствора часто сталкиваются друг с другом, соединяясь под действием межмолекулярных сил в агрегаты, или *ассоциаты*. Наиболее часто встречающееся число молекул в ассоциатах называется *средней степенью ассоциации*.

Ассоциаты ВМС существенно отличаются от своих низкомолекулярных аналогов тем, что одна и та же макромолекула благодаря гибкости и своим большим размерам может одновременно входить в состав нескольких ассоциатов разными своими участками. Поэтому при переходе от одной концентрации полимера и температуры к другим равновесное значение степени ассоциации устанавливается не сразу, а только по истечении достаточно длительного промежутка времени (времени релаксации τ). Например, если охладить приготовленный при 65°C гомогенный раствор ацетилцеллюлозы в хлороформе до 20°C, расслоение системы наступит только через несколько суток. В течение этого периода система будет находиться в неравновесном состоянии и в ней произойдут медленные самопроизвольные процессы изменения, что отразится на скорости диффузии, вязкости, времени перехода из одной фазы в другую (расслоение) и на других свойствах, связанных с размерами ассоциатов.

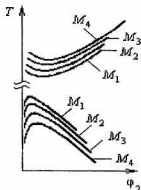


Рис. 2.8. Зависимость ВКТР и НКТР системы полимер – растворитель от молекулярной массы полимера ($M_1 > M_2 > M_3 > M_4$)

3. Термодинамика растворения и набухания полимеров

Применение законов термодинамики к растворам полимеров дает весьма ценную информацию о термодинамическом средстве растворителя к полимеру, позволяет понять причины этого средства, т.е. роль энергии взаимодействия и энтропии, оценить термодинамическую устойчивость бинарной системы полимер – растворитель и ее изменение с температурой, предсказать распад системы при охлаждении или нагревании и, наконец, связать термодинамические параметры растворения с основными элементами структуры полимеров – гибкостью цепей, плотностью их упаковки, фазовым состоянием, молекулярной массой и т.д.

3.1. Термодинамическое средство растворителя к полимеру, или термодинамическое качество растворителя

Когда ставится вопрос, способны ли вещества взаимно смешиваться, т. е. взаимно растворяться, с точки зрения термодинамики это означает: пойдет ли процесс растворения самопроизвольно в направлении смешения компонентов или нет? Имеется ли средство между ними? Если ответ положительный, то процессы, происходящие при постоянных давлении и температуре (растворение обычно происходит при этих условиях), должны идти самопроизвольно, в направлении уменьшения свободной энергии Гиббса. При этом конечное состояние системы (раствор) должно характеризоваться меньшим значением энергии, чем начальное, т.е. чем сумма свободных энергий компонентов:

$$G_{p-ra} < \sum G_i n_i,$$

где G_i – свободная энергия 1 моля;
 n_i – число молей i -го компонента.

Для характеристики растворов обычно принято определять разность между термодинамическими функциями раствора и компонентов до растворения (при $P, T = \text{const}$):

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{см}} &= G_{p-ra} - \sum G_{\text{комп}} - \text{свободная энергия смешения;} \\ \Delta H_{\text{см}} &= H_{p-ra} - \sum H_{\text{комп}} - \text{энтальпия смешения;} \\ \Delta S_{\text{см}} &= S_{p-ra} - \sum S_{\text{комп}} - \text{энтропия смешения.}\end{aligned}$$

В данном случае энтропия – функция, отражающая геометрию системы, т.е. взаимное расположение молекул или структуру вещества. Она связана с числом способов расположения молекул, или термодинамической

вероятностью достижения различных макросостояний системы W , уравнением Больцмана:

$$S = k \ln W,$$

где k – константа Больцмана.

При смешении расположение молекул, естественно, меняется, что неизбежно приводит к изменению энтропии.

Если термодинамическая величина, характеризующая состояние системы (раствора), будет равна сумме термодинамических величин его компонентов, то она является *аддитивной*. Однако в реальных растворах *свойства неаддитивны*, т. е.

$$H_{p-ra} \neq \sum H_{\text{комп}}$$

$$S_{p-ra} \neq \sum S_{\text{комп}}$$

$$V_{p-ra} \neq \sum V_{\text{комп}}$$

В связи с этим вводится понятие о *парциальных мольных (удельных) величинах*. Одним из важнейших термодинамических параметров, характеризующих поведение каждого компонента в растворе, является *химический потенциал компонента* μ_i . Согласно Гиббсу, он равен приращению внутренней энергии раствора данной концентрации при добавлении к нему бесконечно малого количества молей i – го компонента при постоянных давлении P и температуре T и постоянном числе молей всех остальных компонентов n_j :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}.$$

При различных постоянных химические потенциалы могут определяться приращением разных термодинамических параметров. Льюисом был предложен способ вычисления различных термодинамических потенциалов при постоянных температуре и давлении, так как он считал, что добавление бесконечно малого количества молей i – го компонента к раствору вызывает также изменение его энтальпии, энтропии, свободной энергии и т.д. Бесконечно малые приращения этих параметров, отнесенные к 1 молю добавленного компонента, то есть поделенные на ∂n_i , принято называть парциальными мольными энтальпией \bar{H}_i , энтропией \bar{S}_i , изобарно-изотермическим потенциалом \bar{G}_i . Поскольку при этом объем раствора изменяется на величину ∂V , тогда \bar{V}_i – парциальный мольный объем i – го компонента в растворе:

$$\overline{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$\overline{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad \overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Установлено, что величина изобарно-изотермического потенциала \overline{G}_i совпадает с величиной химического потенциала μ_i . Тогда, если между компонентами имеется сродство и критерии сродства одни и те же, процесс будет идти в направлении соединения компонентов при условии, что $\Delta\mu_i < 0$. Таким образом, чем больше абсолютное значение величин $\Delta\overline{G}_i$ и $\Delta\mu_i$, тем больше термодинамическое сродство между компонентами и тем полнее идет процесс их взаимодействия.

По величине термодинамического сродства принято делить все растворители на *хорошие* и *плохие*, т.е. оценивать термодинамическое качество растворителя. Под *хорошими растворителями* понимают такие, при взаимодействии которых с полимером абсолютные значения величин $\Delta\overline{G}_i$ и $\Delta\mu_i$ велики, а в случае *плохих растворителей* – малы. Следовательно, чтобы оценить термодинамическое качество растворителя, следует знать величины $\Delta\overline{G}_i$ и $\Delta\mu_i$. Экспериментально это можно сделать, определив давление пара растворителя над раствором, измерив осмотическое давление раствора или давление набухания, а также определив так называемый второй вириальный коэффициент (A_2).

3.2. Идеальные и неидеальные растворы

В случае идеальных растворов самопроизвольно идущие изотермические процессы приводят при постоянном давлении к уменьшению термодинамического потенциала, а при постоянном объеме – к уменьшению свободной энергии. Действительно, термодинамический потенциал G и свободная энергия F могут быть записаны в следующем виде:

$$G = H - TS, \quad (3.1)$$

$$F = U - TS, \quad (3.2)$$

где теплосодержание H связано с внутренней энергией системы U соотношением

$$H = U + PV.$$

Из этих уравнений следует, что в процессе смешения, когда соответствующая функция G или F убывает, должны выполняться условия:

$$dG = dH - TdS < 0 \quad (3.3)$$

или

$$dF = dU - TdS < 0 \quad (3.4)$$

При постоянном давлении $(dH)_p = (dU)_p + P(dV)_p$, но так как величина $(dV)_p$ сравнительно мала, то вторым членом пренебрегают и считают, что

$$(dH)_p = (dU)_p \quad (3.5)$$

Из этого можно сделать вывод, что процессу смешения будут благоприятствовать *положительные* тепловые эффекты, соответствующие уменьшению энтальпии $\Delta H < 0$ или внутренней энергии системы ($\Delta U < 0$) и увеличению энтропии ($\Delta S > 0$).

Если процесс растворения линейного аморфного полимера представить как процесс смешения двух жидкостей (одной – низкомолекулярной, а другой – высокомолекулярной), то для понимания механизма процесса смешения необходимо ясно представлять природу изменения *внутренней энергии и энтропии*.

3.2.1. Внутренняя энергия смешения

Рассмотрим наиболее простой процесс смешения, характеризующийся сохранением объема. Известно, что внутренняя энергия системы U зависит от потенциальной энергии, которая является совокупностью энергий взаимодействия всех элементов системы: электронов, атомов, молекул, более крупных частиц, а также от их кинетической энергии. При *изотермических процессах* ($T = \text{const}$) кинетическая энергия системы (kT) не изменяется, поэтому все изменения внутренней энергии будут связаны с изменением только энергии взаимодействия между частицами системы.

Так, например, при смешении двух различных жидкостей (A и B) энергия взаимодействия должна измениться, поскольку контакты $A-A$ и $B-B$ заменяются на контакты $A-B$. В результате этого должна измениться и внутренняя энергия системы.

Пусть энергия взаимодействия молекул жидкости A есть U_{AA} , а молекул жидкости B – U_{BB} , тогда энергию взаимодействия молекул, содержащихся в смеси, обозначим через $2 U_{AB}$ (так как смешалось две молекулы). Если окажется, что $|U_{AA} + U_{BB}| > |2 U_{AB}|$, т.е. энергия, затрачиваемая на разрыв контактов $A-A$ и $B-B$, больше энергии, выделяемой при образовании новых контактов $A-B$, тогда при смешении необходимо к системе подводить теплоту, чтобы сохранять неизменной температуру. Сле-

довательно, в этом случае теплота смешения отрицательна, а процесс смешения – *эндотермический* и $\Delta H > 0$, $\Delta U > 0$. Соответственно, если $|U_{AA} + U_{BB}| < |2 U_{AB}|$, то теплота смешения будет положительной, а процесс – *экзотермический* и $\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$.

Наконец, если $|U_{AA} + U_{BB}| = |2 U_{AB}|$, внутренняя энергия при этом смешении не изменяется, т. е. тепловой эффект отсутствует и процесс смешения носит *атермический* характер ($\Delta H = 0$, $\Delta U = 0$). Отсюда следует, что изменение состава и строения молекул существенно влияет на характер взаимодействия и, следовательно, на значения внутренней энергии системы.

3.2.2. Энтропия смешения

Второй фактор, определяющий способность жидкостей к смешению, – изменение энтропии. Известно, что вследствие теплового движения система непрерывно хаотически изменяет доступные ей расположения молекул, вследствие чего из всех возможных ее состояний, обладающих одной и той же энергией, чаще всего осуществляются те, которые могут быть реализованы наибольшим числом расположений молекул в системе, т.е. наиболее вероятные. В таких состояниях вещество рассеяно по всему объему, а не по его частям, поэтому энтропия смешения всегда возрастает. Энтропия смешения, обусловленная только перестановками молекул, называется *комбинаториальной энтропией смешения* $\Delta S_{\text{комб}}$. В растворе она всегда положительна, т.е. $\Delta S_{\text{комб}} > 0$, так как число способов расположения молекул всегда больше, чем в индивидуальных компонентах, поскольку добавляются перестановки из разнородных молекул. Это означает, другими словами, что термодинамическая вероятность состояния однородной смеси намного выше вероятности состояния разделенных веществ.

Вклад энтропии, определяемый энергией взаимодействия между смешиваемыми компонентами, называют *некомбинаториальной энтропией смешения* $\Delta S_{\text{некомб}}$. Она может быть как положительной, так и отрицательной. Поэтому общая энтропия смешения, которая является суммой обоих вкладов и зависит от их соотношения, также может быть положительной или отрицательной:

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{комб}} + \Delta S_{\text{некомб}} .$$

Рассмотрим *модель* образования *идеального раствора*, воспользовавшись уравнением Гиббса для смесей идеальных газов. Пусть смешивается n_A молекул жидкости *А* с n_B молекулами жидкости *Б*. Таким образом, объем жидкости *А* содержит n_A мест, в каждом из которых может находиться одна из молекул *А*. Аналогично, в объеме жидкости *Б* содержится n_B мест, занятых молекулами *Б*. Допустим, что молекулы *А* и *Б* име-

ют одинаковые объемы и форму. Тогда количество размещений n частиц по m местам равно, как известно

$$m(m-1)(m-2)\dots(m-n+1) \text{ или } \frac{m!}{(m-n)!}.$$

Однако некоторые из этих размещений, в которых одинаковые молекулы просто переименованы местами, следует считать за одно размещение. Поэтому если имеется n_A молекул одного сорта и n_B молекул другого сорта ($n_A + n_B = n$), то нужно разделить общее число размещений на числа перестановок молекул каждого сорта между собой, т.е. на $n_A!$ и $n_B!$. Окончательно получим число различных размещений, равное

$$\frac{m!}{(m-n)!n_A!n_B!}.$$

Вычислим теперь термодинамические вероятности состояний разделенных и смешанных жидкостей A и B . В случае *разделенных жидкостей* термодинамические вероятности W_A и W_B состояний чистых веществ A и B равны единице (число различных размещений n одинаковых молекул по n местам). Соответственно этому и полная вероятность состояния разделенных веществ, равная произведению вероятностей состояний каждой жидкости, также равна единице.

Термодинамическая вероятность состояния смеси равна числу различных размещений n_A молекул одного сорта и n_B молекул другого сорта по $(n_A + n_B)$ местам, т.е. $\frac{(n_A + n_B)!}{n_A!n_B!}$. Следовательно, изменение энтропии при смешении в этом случае будет равно:

$$\Delta S_{\text{см}} = k \ln W = k \ln(W_{AB} - W_A W_B) = k \ln \frac{(n_A + n_B)!}{n_A!n_B!} - k \ln 1 = k \ln \frac{(n_A + n_B)!}{n_A!n_B!}$$

Пользуясь известным приближенным выражением для факториала $n! \approx n^n e^{-n}$, находим:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}} &= k \ln \frac{(n_A + n_B)^{(n_A + n_B)} e^{-(n_A + n_B)}}{(n_A)^{n_A} e^{-n_A} (n_B)^{n_B} e^{-n_B}} = \\ &= k[(n_A + n_B) \ln(n_A + n_B) - n_A \ln n_A - n_B \ln n_B] = \\ &= k n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} - k n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Здесь величины $\frac{n_A}{n_A + n_B}$ и $\frac{n_B}{n_A + n_B}$ равны молярным долям N_A и N_B жидкостей A и B в смеси, а величины n_A и n_B могут быть заменены величинами Nv_A и Nv_B , где v_A и v_B – числа молей смешиваемых жидкостей A и B , а N – число Авогадро. Учитывая, что газовая постоянная $R = kN$, после подстановки в уравнение 3.6, получим выражение для *идеальной энтропии смешения*:

$$\Delta S_{\text{см}} = -R v_A \ln N_A - R v_B \ln N_B . \quad (3.7)$$

Анализируя полученное уравнение, можно видеть, что идеальная энтропия смешения всегда положительна ($S_{\text{см}} > 0$), поскольку величины N_A и N_B меньше единицы. *Парциальные идеальные энтропии смешения* для смешиваемых компонентов могут быть получены дифференцированием уравнения (3.7):

$$\Delta \bar{S}_A = \frac{\partial \Delta S}{\partial n_A} = -R \ln N_A , \quad (3.8)$$

$$\Delta \bar{S}_B = \frac{\partial \Delta S}{\partial n_B} = -R \ln N_B . \quad (3.9)$$

Однако для процессов растворения полимеров, как и для смешения низкомолекулярных веществ, эти уравнения в большинстве случаев неприменимы, поэтому $\Delta S_{\text{см}}$ и парциальную молярную энтропию $\Delta \bar{S}_i$ вычисляют на основании экспериментально определенных значений $\Delta G_{\text{см}}$ и $\Delta H_{\text{см}}$ по уравнениям:

$$\Delta S_{\text{см}} = \frac{\Delta H_{\text{см}} - \Delta G_{\text{см}}}{T} , \quad (3.10)$$

$$\Delta \bar{S}_i = \frac{\Delta \bar{H}_i - \Delta \mu_i}{T} . \quad (3.11)$$

Таким образом, вопрос о том, будут ли две жидкости смешиваться или разделяться, решается соотношением между изменениями внутренней энергии и энтропии.

В связи с этим в 30-х годах возникла серьезная научная дискуссия о том, что является определяющим для смешения – изменения внутренней энергии или энтропии? Дело в том, что для идеального раствора $\Delta S_{\text{см}}$ зависит только от числа молекул смешивающихся компонентов, как это видно из уравнения (3.6). Поскольку при увеличении молекулярной массы одного из компонентов количество молекул этого вещества уменьшается, то

уменьшается и энтропия смешения заданных массовых количеств компонентов. Действительно, если $n_A \rightarrow 0$ при $n_B = \text{const}$, то

$$\lim_{n_A \rightarrow 0} \Delta S_{\text{см}} = 0.$$

В то же время рост молекулярной массы одного из компонентов без изменения его состава не влияет на изменение внутренней энергии при смешении, так как массовые количества компонентов, а следовательно, количество и качество взаимодействующих между собой групп не изменяется. Таким образом, при смешении постоянных массовых количеств двух жидкостей энтропия их смешения будет неограниченно уменьшаться при увеличении молекулярной массы одной из них, в то время как тепловой эффект остается неизменным, если только изменение молекулярной массы происходит без изменения химического состава молекул. При этом значение члена $T\Delta S$ в уравнении (3.4) должно также уменьшаться по сравнению со значением изменения внутренней энергии ΔU . Поэтому казалось бы, что изменение свободной энергии при растворении таких высокомолекулярных соединений, как полимеры, должно практически целиком определяться изменением внутренней энергии ΔU .

Для разрешения этого вопроса были проведены экспериментальные исследования растворимости ряда важнейших полимеров – целлюлозы и ее производных, белков и др. К сожалению, неудачный выбор объектов исследования привел к ошибочному выводу, что действительно растворение полимеров полностью определяется изменением внутренней энергии. В результате этого все данные о растворимости и совместимости полимеров долго рассматривались в свете этого неправильного представления, хотя многие хорошо известные факты прямо указывали на ошибочность основного положения о приближенном равенстве изменения свободной энергии изменению внутренней энергии. Так, например, если бы это положение было верным, это означало, что возможными были бы *только экзотермические процессы* растворения. Однако уже тогда было хорошо известно, что натуральный каучук растворяется в бензоле с *поглощением теплоты*, что явно опровергало всю концепцию. Тем не менее этот и другие столь же очевидные факты либо игнорировались, либо объяснялись при помощи сложных и искусственных спекулятивных представлений.

В настоящее время уже известно, что случайные полимеры, выбранные для проверки соотношения $\Delta F \approx \Delta U$, обладали одним общим свойством – цепные макромолекулы этих полимеров были весьма *жесткими*. В то же время каучук, на примере которого было обнаружено аномальное поведение при растворении, имеет более *гибкие* макромолекулы. Таким образом, опыт подтвердил, что возможность или невозможность растворения полимера с *жесткими* макромолекулами определяется в основном изме-

нением внутренней энергии. Поэтому ее можно определить *по знаку теплового эффекта* при растворении его самых низкомолекулярных гомологов. Однако в случае полимеров с гибкими макромолекулами, растворяющихся с поглощением тепла, определяющим должно быть изменение энтропии при смещении.

Следовательно, ошибочность ранее высказанных представлений о процессах растворения полимеров состоит в *пренебрежении гибкостью, размерами и формой макромолекул полимера.*

4. Теория растворов полимеров

При теоретических расчетах термодинамических свойств жидкостей и жидких растворов обычно интересуются так называемыми *конфигурационными* свойствами, т.е. свойствами, зависящими только от межмолекулярного взаимодействия. Внутренние движения в молекулах и атомах при этом во внимание не принимаются. Для вывода теоретических уравнений, связывающих термодинамические параметры с молекулярными константами, необходимо исходить из какой-либо модели раствора. Наиболее простой является модель идеального раствора, т.е. раствора, образованного веществами, молекулы которых идентичны по своему химическому строению и размерам.

4.1. Представления о моделях растворов

При образовании идеального раствора энергетические затраты на разрушение межмолекулярных связей в объеме растворителя E_{11} и в объеме растворяемого вещества E_{22} полностью компенсируются энергией взаимодействия разнотипных связей E_{12} , т.е. происходит замена одинаковых контактов на разные, которая не дает выигрыша энергии, и поэтому теплота растворения $Q_p = 0$. Следовательно, энтальпия смешения в этом случае также будет равна нулю, т.е. $\Delta H_{см} = 0$, а изменение химического потенциала определяется только температурой и изменением энтропии. Примером такого раствора является система *полимер – гидрированный мономер*, когда химическое строение молекул мономера сходно со строением звена полимера. При одинаковой плотности молекулярной упаковки обоих компонентов в этом случае энергия межмолекулярного взаимодействия $E_{11} = E_{22} = E_{12}$, а тепловой эффект смешения $Q_{см} = 0$. Такую систему называют *атермической системой*.

Например, растворение полиэтилена при повышенных температурах в *n*-гексане, поливинилацетата при 25°C в этилацетате и полиизобутилена в тетрадекане происходит атермически, так как цепи их макромолекул гибкие, и поведение звеньев в известной мере независимо. Поэтому в энергетическом отношении безразлично, находится ли рядом со звеном одной макромолекулы такое же звено другой макромолекулы или «свободная» молекула гидрированного мономера. Однако в низших алканах полиизобутилен растворяется экзотермически, причем тепловой эффект тем меньше, чем больше длина молекулы углеводорода. Таким образом, нулевые тепловые эффекты при растворении полимеров в их низкомолекулярных аналогах свидетельствуют об одинаковой плотности упаковки молекул. Для полимеров очень большой молекулярной массы, как полистирол, процесс растворения все же сопровождается тепловым эффектом, например в системе полистирол – этилбензол, так как плотность упаковки молекул будет

несколько меньше, чем у низкомолекулярных полимергомологов и гидрированных мономеров. Следовательно, распределение молекул в растворе обусловлено только тепловым движением, поэтому для энтропии смешения можно воспользоваться уравнением (3.7), выведенным Гиббсом для смесей идеальных газов. К сожалению, модель идеального раствора не отвечает реальным растворам, и для расчетов термодинамических функций этих растворов принимают более сложные модели.

В 30-х годах большинство теорий растворов основывалось на представлении о квазикристаллическом строении жидкостей и жидких растворов. В этих теориях, получивших название решеточных теорий и теорий свободного объема, вводилось несколько допущений, среди которых наиболее существенными были следующие:

- 1) раствор имеет квазикристаллическую решетку с координационным числом Z ;
- 2) ячейки решетки содержат или молекулу растворителя (гидрированный мономер), или звено свободно-сочлененной цепи, которые должны быть примерно одинакового размера и формы;
- 3) увеличение вероятности состояния макромолекул при растворении обусловлено только перестановкой молекул растворителя или звеньев макромолекул, являющихся ближайшими соседями;
- 4) молекулы движутся относительно своего положения равновесия в ячейке решетки, и их движение не изменяется при смешении.

Из этих допущений следует очень важный вывод: изменение объема при смешении равно нулю, поэтому влиянием этого изменения на теплоту и энтропию смешения можно пренебречь.

4.2. Теория Флори – Хаггинса

Первые теоретические расчеты, проведенные независимо друг от друга Флори и Хаггинсом, были сделаны для атермического смешения полимера с низкомолекулярной жидкостью. При этом оба автора исходили из квазикристаллической модели раствора, схематически представленной на рис. 4.1 и 4.2.

Белые шары изображают молекулы растворителя, черные шары – звенья цепи полимера, связанные химическими связями, или молекулы гидрированных мономеров, между которыми химические связи отсутствуют. Предполагается, что молекулы растворителя могут обмениваться местами с молекулами гидрированного мономера и со звеньями цепи полимера, если цепь обладает способностью изгибаться. Очевидно, что величина энтропии смешения $\Delta S_{см}$ в этом случае должна зависеть от наличия или отсутствия связей между звеньями, а также от концентрации раствора.

При небольших концентрациях растворителя (начальная стадия растворения или набухания) число способов расположения белых шаров бу-

дет одинаковым, так как белые шары могут занимать какое угодно положение, обмениваясь местами с черными шарами. При более высоких концентрациях растворителя число способов расположения белых шаров в системе без связей будет больше, поскольку химические связи между звеньями ограничивают возможность обмена. Такое качественное рассмотрение раствора, данное Мейером, было положено в основу расчетов Флори и Хаггинса.

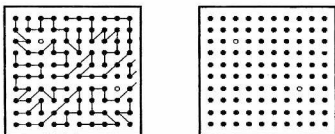


Рис. 4.1. Модель квазикристаллической решетки при малых концентрациях растворителя:
а – черные шары связаны в цепи; б – свободные черные шары

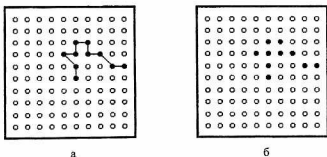


Рис. 4.2. Модель квазикристаллической решетки при больших концентрациях растворителя:
а – черные шары связаны в цепи; б – свободные черные шары

4.2.1. Энтропия смешения при получении атермического раствора

При расчетах идеальной энтропии смешения с помощью квазикристаллической модели раствора Флори и Хаггинсом были сделаны следующие допущения:

- 1) все молекулы полимеров гибкие и обладают одинаковыми размерами;
- 2) квазикристаллическая решетка состоит из n_0 ячеек, в каждой из которых находится одна молекула растворителя или один отрезок цепи, способный обмениваться местами с молекулами растворителя; при этом $\Delta H = 0$;
- 3) в системе имеется n молекул растворителя и N цепей, причем каждая цепь состоит из r отрезков; следовательно, $n_0 = rN + n$;
- 4) координационное число решетки Z ; если какой-то отрезок цепи расположен в определенной ячейке, величина Z показывает на число соседних ячеек, в которых может расположиться последующий отрезок цепи.

Метод подсчета числа возможных конформаций, которые может принять цепь, состоит в заполнении решетки путем последовательного введения в нее отрезков цепи полимера.

Если допустить, что в решетке уже имеется N цепей полимера или эквивалентное число молекул растворителя, то это означает, что осталось $(n_0 - rN)$ свободных ячеек и, следовательно, первый отрезок $(N+1)$ -й цепи может быть расположен $(n_0 - rN)$ способами. Если бы решетка была пустая, то второй отрезок при закрепленном первом мог бы расположиться Z способами. Так как часть ячеек занята, то это число должно быть уменьшено во столько раз, во сколько раз число незанятых ячеек меньше общего числа ячеек, т.е. число способов расположения второго отрезка равно:

$$\frac{Z(n_0 - rN)}{n_0},$$

а число возможных способов расположения третьего отрезка цепи будет:

$$\frac{(Z-1)(n_0 - rN)}{n_0} \text{ и т.д.}$$

Тогда число возможных конформаций (v_{N+1}) , которые может принять одна цепь, состоящая из r отрезков, равно:

$$v_{N+1} = \frac{1}{2} \frac{(n_0 - rN) Z (n_0 - rN) (Z-1)^{r-2} (n_0 - rN)^{r-2}}{n_0 n_0^{r-2}}.$$

Множитель $\frac{1}{2}$ вводится в данное уравнение потому, что цепь имеет два конца, каждый из которых может быть первым отрезком, помещенным в решетку. Без учета этого число возможных конформаций, принимаемых цепью, оказывается в два раза больше действительного. После упрощений данное выражение примет вид:

$$v_{N+1} = \frac{1}{2} (Z-1)^{r-1} (n_0 - rN)^r n_0^{1-r}.$$

Термодинамическая вероятность W раствора может быть подсчитана как произведение числа способов размещения всех N цепей полимера и всех n молекул растворителя. Все дальнейшие рассуждения аналогичны, как и для идеальной модели: при этом имеют значение только перестановки молекул растворителя и цепей полимера друг с другом, так как перестановки только между цепями полимера или между молекулами растворителя не дают новых способов расположения. Поэтому полученное произведение должно быть уменьшено в $N!$ раз, где $N!$ - число перестановок из однородных молекул. Таким образом,

$$W = \frac{1}{N!} \prod_{N=1}^N v_N.$$

Подставив в данное выражение значение v_N и применив формулу Стирлинга, после соответствующих преобразований получим выражение:

$$W = \left(\frac{Z-1}{e} \right)^{(r-1)N} \left(\frac{1}{2} \right)^N \frac{(n+rN)^{n+N}}{n^n (rN)^N},$$

которое после логарифмирования, согласно уравнению Больцмана, будет иметь вид:

$$S = k \ln W = -k \left(n \ln \frac{n}{n+rN} + N \ln \frac{Nr}{n+rN} \right) + k(r-1)N[\ln(Z-1)-1] - kN - \ln 2 \quad (4.1)$$

Выражение (4.1) представляет собой энтропию раствора $-S_{p-ра}$. Тогда энтропия смешения будет равна:

$$\Delta S_{см} = S_{p-ра} - (S_{пм} + S_{p-ля}).$$

Предположим, что исходные компоненты находятся в идеальном кристаллическом состоянии, т. е. $S_{пм} \approx 0$ и $S_{p-ля} \approx 0$, тогда энтропия смешения будет равна энтропии раствора $S_{p-ра}$. Если же исходные компоненты находятся не в кристаллическом, а в жидком состоянии, необходимо рассчитать энтропию перехода из кристаллического в жидкое состояние, так называемую энтропию дезориентации полимера ΔS^* - разность между энтропией вещества в аморфном и кристаллическом состояниях. Последняя

равна нулю, а энтропия аморфного вещества подсчитывается по уравнению (4.1), исходя из предположения, что в решетке присутствуют либо только цепи полимера ($n = 0$), либо только молекулы растворителя ($N = 0$). При этих условиях

$$\Delta S^* = k(r-1)N[\ln(Z-1)-1] - kN\ln 2, \quad (4.2)$$

а энтропия смешения полимера с растворителем будет равна

$$\Delta S_{\text{см}} = S - \Delta S^*.$$

Растворы полимеров никогда не удовлетворяют всей совокупности условий для идеальных растворов и поэтому обнаруживают существенное отклонение от идеального поведения даже при $\Delta H_{\text{см}} = 0$. Вычитая из уравнения (4.1) уравнение (4.2), Флори и Хаггинс получили выражение для комбинаториальной энтропии смешения атермического раствора модельных гибких цепей в низкомолекулярном растворителе:

$$\Delta S_{\text{см}} = -k \left(n \ln \frac{n}{n+Nr} + N \ln \frac{Nr}{n+Nr} \right). \quad (4.3)$$

Отношения $\frac{n}{n+Nr}$ и $\frac{Nr}{n+Nr}$ были приравнены авторами к объемным долям растворителя и полимера (φ_1 и φ_2), которые связаны с парциальными мольными объемами компонентов системы \bar{g}_1 и \bar{g}_2 соотношениями:

$$\varphi_1 = \frac{\bar{g}_1}{\bar{g}_1 + \bar{g}_2} \quad (\text{для растворителя}),$$

$$\varphi_2 = \frac{\bar{g}_2}{\bar{g}_1 + \bar{g}_2} \quad (\text{для полимера}).$$

Тогда уравнение (4.3) для идеальной энтропии смешения можно переписать следующим образом:

$$\Delta S_{\text{см}} = -k(n \ln \varphi_1 + n \ln \varphi_2) = -R(v_1 \ln \varphi_1 + v_2 \ln \varphi_2), \quad (4.4)$$

так как $kN_A = R$, а $n = N_A v_1$ и $N = N_A v_2$, где N_A — число Авогадро, а v_1 и v_2 — число молей компонентов.

Уравнение (4.4) называют уравнением Флори — Хаггинса и считают *уравнением состояния полимера в растворе*. Основное отличие уравнения

(4.4) от (3.7) заключается в том, что в него входят объемные, а не молярные доли компонентов, которые не дают полного представления о форме макромолекул, а следовательно, о числе возможных конформационных изменений в цепи полимера, т.е. о его гибкости. Из уравнения (4.4) можно найти значения парциальных энтропий смешения компонентов:

$$\Delta \overline{S}_1 = \frac{\partial \Delta S}{\partial n} = -R \ln(1 - \varphi_2) - R \left(1 - \frac{1}{r}\right) \varphi_2, \quad (4.5)$$

$$\Delta \overline{S}_2 = \frac{\partial \Delta S}{\partial N} = -R \ln(1 - \varphi_1) + R(r - 1) \varphi_1. \quad (4.6)$$

Атермический раствор полимера обнаруживает отрицательные отклонения от идеальности, поскольку из сопоставления уравнений (3.7) и (4.4) легко показать, что при одинаковой молярной концентрации растворенного вещества $\Delta S_{\text{комб}} > \Delta S_{\text{ид}}$.

4.2.2. Энтальпия, или теплота смешения

Энтальпия при растворении полимеров изменяется вследствие изменения межмолекулярного взаимодействия при переходе от разделенных полимера и растворителя к их гомогенной смеси (раствору). Энтальпия, или теплота смешения, определяется по уравнению

$$\Delta H_{\text{см}} = H_{\text{р-ра}} - \sum H_i^0 n_i,$$

где $H_{\text{р-ра}}$ — энтальпия раствора; $\sum H_i^0$ — сумма энтальпий компонентов.

Известно, что энтальпия смешения соответствует по величине **интегральной теплоте растворения** ($\Delta H_{\text{см}} = Q_p$), под которой понимают теплоту, выделяемую или поглощаемую при растворении определенного количества одного компонента в заданном количестве другого компонента при постоянных давлении и температуре или, другими словами, это теплота, соответствующая определенной концентрации раствора. Ее принято относить к единице массы растворенного вещества или раствора и выражать в джоулях (или в калориях). Изменение энтальпии, как и энтропии, при растворении может происходить различным образом — увеличиваться или уменьшаться, но критерием самопроизвольного образования раствора всегда является неравенство $\Delta G < 0$ (табл. 4.1). При экзотермическом процессе растворения энтальпия уменьшается ($\Delta H < 0$), при эндотермическом — увеличивается ($\Delta H > 0$), в случае атермической системы $Q_p = 0$ и $\Delta H = 0$.

**Изменение термодинамических параметров
при растворении полимеров**

ΔH	ΔS	ΔG	Характер смещения	Примеры
< 0	≥ 0	< 0	Экзотермический	Нитроцеллюлоза – циклогексанол
< 0	< 0	< 0	Экзотермический	Яичный альбумин – вода
$= 0$	< 0	< 0	Атермический	Полиизобутилен – изооктан
> 0	> 0	< 0	Эндотермический	Натуральный каучук – бензол

Поведение каждого компонента в растворе характеризуется парциальной энтальпией \bar{H}_i (см. разд. 3.1), а разность между этой величиной и энтальпией 1 моля чистого i -го компонента (ΔH_i^0) называют парциальной энтальпией смешения ($\Delta \bar{H}_i = \bar{H}_i - \bar{H}_i^0$). Она связана с *дифференциальной теплотой растворения или разбавления*. Это теплота, которая выделяется или поглощается при добавлении бесконечно малого числа молей i -го компонента к раствору определенной концентрации, и отнесенная к 1 молю этого компонента:

$$\frac{q_i}{dn_i} = \Delta \bar{H}_i.$$

Интегральная и дифференциальная теплоты могут быть измерены калориметрическим методом или рассчитаны теоретически.

При измерении интегральных теплот растворения ампулу с точной навеской полимера разбивают в калориметрической ячейке, содержащей растворитель; при определении дифференциальных теплот в калориметрической ячейке находится полимер заданной концентрации, к которому добавляют очень небольшие количества полимера или растворителя.

Калориметрические измерения теплот растворения полимеров весьма сложны, так как в единицу времени выделяется или поглощается очень малое количество тепла. Поэтому подобные измерения требуют точных приборов и искусства экспериментатора. Применять большие навески полимеров практически невозможно, так как, во-первых, значительно увеличивается вязкость образующихся растворов, что затрудняет их перемешивание, а во-вторых, очень возрастает продолжительность тепловой реакции. Учитывая это, в большинстве случаев определяют интегральную теп-

лоту образования растворов, в которых массовая доля полимера не превышает 0,1. Их значения приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

**Интегральные теплоты растворения
некоторых полимеров при 25°C**

Полимер	$M \cdot 10^{-3}$	Растворитель	ΔH , Дж /г
Полиизобутилен	30	ч – Пентан	-3,61
		ч – Гексан	-2,56
		ч – Октан	-1,22
		ч – Тетрадекан	0
Натуральный каучук	–	Бензол	5,71
Поливинилацетат	93	Хлороформ	-12,60
		Этилацетат	0
Поливиниловый спирт	17	Ацетон	-0,46
		Этанол	9,66
Полистирол	142	Вода	-8,53
		Этилбензол	-15,96
		Бензол	-16,80
		Метилэтилкетон	-16,63
Полиметилметакрилат	3000	Ацетон	-9,87
		Метилизобутират	0
		Дихлорэтан	-50,40
Целлюлоза	–	Четвертичные аммониевые основания	-147,00

Поскольку растворы полимеров являются термодинамически устойчивыми и обратимыми системами, при растворении полимера происходит уменьшение изобарно-изотермического потенциала $\Delta \bar{G}_i$ или (при постоянных температуре и давлении) уменьшение свободной энергии системы F , что возможно при условии, если в уравнении (3.4) величина $\Delta F_{cm} < 0$. Сопоставляя интегральные теплоты растворения некоторых полимеров (табл. 4.2), можно видеть, что это реализуется в нескольких случаях.

1) $\Delta H_{cm} < 0$ и $\Delta S_{cm} > 0$ – растворение экзотермическое, сопровождается возрастанием энтропии; при этом энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными (в расчете на 1 моль растворителя и 1 моль звеньев полимера).

2) $\Delta H_{cm} < 0$ и $\Delta S_{cm} < 0$, при условии $|\Delta H_{cm}| > |T\Delta S_{cm}|$ – растворение также экзотермическое, но сопровождается уменьшением энтропии, которая может стать равной идеальной энтропии смешения. Это наблюдается

при растворении полярных полимеров в полярных растворителях и характерно в основном для биополимеров, например, при растворении яичного белка (альбумина) в воде или целлюлозы в четвертичных аммонийных основаниях. При повышении температуры такие системы расслаиваются, т.е. они обладают НКТР. Выделение тепла при растворении в этом случае объясняется не только связыванием молекул растворителя макромолекулами за счет межмолекулярных сил с образованием сольватных оболочек, но и с образованием прочных водородных связей между ними. Как показали термодинамические исследования растворов нитроцеллюлозы в ацетоне, проведенные В.А. Каргиным и С.П. Папковым, а также работы А.В. Думанского по изучению теплоты набухания крахмала в воде, молекулы растворителя взаимодействуют своими полярными группами только с полярными группами полимера, и на каждую его полярную группу приходится одна молекула растворителя. При этом неполярные участки полимеров, находящиеся между полярными группами макромолекулы, не связываются прочно с растворителем, т.е. не сольватируются. Благодаря статистическому характеру сольватации деление молекул растворителя на прочно связанные с полимером (сольватирующие) и «свободные» несколько условно.

Учитывая большую величину суммарных межмолекулярных сил, можно полагать, что величина E_{22} очень велика. Еще в 1931 г. Бренстед, рассматривая растворение как процесс распределения полимера между двумя фазами, приложил к нему закон распределения Больцмана:

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{-\frac{\lambda}{RT}},$$

где c_1 и c_2 — концентрации полимера в фазах разбавленного и концентрированного (набухшего полимера) растворов, соответственно;

$\lambda = U_1 - U_2$ — разность внутренних энергий полимера в осадке и растворе, т.е. изменение внутренней энергии полимера при переходе из одной фазы в другую.

Согласно Бренстеду, такой переход (растворение) возможен только в том случае, если $U_1 < U_2$ и $\lambda < 0$. Как и Штаудингер, он считал, что макромолекулы похожи на жесткие палочки, полагая вместе с тем, что изменение внутренней энергии этих жестких цепей во время перехода из одной фазы в другую складывается аддитивно из приращений внутренней энергии отдельных звеньев.

Однако не изменение внутренней энергии, а, строго говоря, изменение свободной энергии является мерой способности вещества самопроизвольно растворяться (рассеиваться в растворителе). Кроме того, аддитивность энергий звеньев может иметь место только у полярных полимеров с жесткими палочкообразными макромолекулами, где энергия отрыва друг от

друга двух цепей (двух палочек), состоящих из n звеньев, действительно в n раз больше энергии отрыва двух звеньев соседних цепей.

В таких жестких системах член $T\Delta S$ очень мал вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия (некоторые конформеры запрещены), поэтому процесс растворения будет определяться, главным образом, *изменением энтальпии*, от чего и зависит знак теплового эффекта. В этом случае при наличии аддитивности интегральная теплота растворения должна быть больше при образовании разбавленных растворов, чем концентрированных, так как в первом случае большее количество полимера распалось бы на отдельные молекулы, чем во втором. Кроме того, теплота растворения зависела бы от молекулярной массы полимера. Однако исследования В.А. Каргина и А.А. Тагер по растворению нитроцеллюлозы и ацетилцеллюлозы в ацетоне показали, что изменение концентрации растворов даже в 8 – 20 раз, а молекулярной массы полимеров в два раза и более практически не отражается на теплоте растворения. Это свидетельствует о том, что цепи при растворении раздвигаются не одновременно по всей длине, а постепенно по звеньям и группам звеньев, т.е. полимерная молекула ведет себя в известной степени как сочетание большого числа сравнительно небольших молекул, звеньев, для каждого из которых E_{22} – малая величина. Поэтому теплота растворения определяется не размером макромолекулы, а величиной независимо отрывающихся ее участков (сегментов цепи полимера).

3) $\Delta H_{см} > 0$ и $\Delta S_{см} > 0$, при условии $|\Delta H_{см}| < |T\Delta S_{см}|$ – растворение эндотермическое и сопровождается возрастанием энтропии, что наблюдается у неполярных полимеров в неполярных растворителях (натуральный каучук – толуол), а также характерно для кристаллических полимеров. Расплавление в таких системах происходит при понижении температуры, т.е. они обладают ВКТР. В растворах *с отрицательной теплотой смешения* вследствие высокой гибкости у полимерных цепей реализуется широкий спектр возможных конформаций, и они ведут себя в растворе так, как будто молекулярная масса растворенного вещества во много раз меньше. Если в этом случае измерить изменение упругости пара над растворами разной концентрации, то начиная с некоторой молекулярной массы изменение упругости пара остается постоянным (рис. 4.1). Тогда можно считать, что эта молекулярная масса соответствует массе механического сегмента, который по определению ведет себя в растворе независимо (или псевдонезависимо).

4) $\Delta H_{см} = 0$ и $\Delta S_{см} > 0$ – растворение атермическое, сопровождается возрастанием энтропии, что наблюдается только при растворении полимера в соответствующем ему гидрированном мономере (например, полиизобутилен в изооктане). В этом случае энергия взаимодействия и плотность упаковки молекул при растворении полимера в низкомолекулярной жидкости не изменяются. Действительно, плотности полиизобутилена и поливинилацетата, которые при комнатной температуре находятся в высоко-

эластичном состоянии, близки к плотности родственных низкомолекулярных жидкостей.

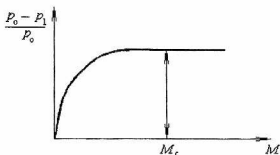


Рис. 4.1. Зависимость относительного изменения давления пара растворителя над раствором полимера от его молекулярной массы при $N_2 = \text{const}$. M_c — молекулярная масса механического сегмента

Энтальпию смешения при образовании раствора полимера можно рассчитать из температурного коэффициента свободной энергии смешения по уравнению Гиббса — Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{T} / \partial T \right)_P = - \frac{\Delta H}{T^2},$$

которое справедливо и для парциальных величин:

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{T} / \partial T \right)_P = - \frac{\Delta \bar{H}_i}{T^2}.$$

Для этого расчета необходимо измерить ΔG или $\Delta \mu_i$ при разных температурах и построить график зависимости $\Delta G/T$ или $\Delta \mu_i/T$ от $1/T$.

Таким образом, мы рассмотрели все возможные изменения энтальпии в растворах полимеров, которые согласно уравнению (3.5) при постоянном давлении соответствуют изменениям *внутренней энергии взаимодействия* полимера с растворителем $(\Delta U)_p$. Однако внутренняя энергия учитывает лишь число возможных контактов между молекулами смешиваемых компонентов и поэтому в определенной степени пропорциональна *объемным долям (ϕ)* этих компонентов. Учитывая это, величину $(\Delta U)_p$ можно выразить следующим образом:

$$\Delta H = (\Delta U)_p = B \phi_1 \phi_2 V, \quad (4.7)$$

где B — параметр энергетического взаимодействия компонентов в системе полимер — растворитель;

$\phi_1 \phi_2$ — объемные доли компонентов; V — общий объем системы.

Обычно при растворении полимеров $\Delta H_{\text{см}} \neq 0$ и $\Delta V_{\text{см}} \neq 0$, а наличие взаимодействия между компонентами приводит к их взаимной координации, и энтропия смешения в такой системе отличается от $\Delta S_{\text{комб}}$. Поэтому для выражения изменения энергии Гиббса при образовании реального раствора полимера с учетом указанных факторов используют основное термодинамическое выражение (3.3), в которое вводят помимо уравнения (3.7) для идеальной энтропии смешения уравнение (4.7), учитывающее энтальпийный вклад взаимодействия в $\Delta G_{\text{см}}$:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{см}} &= \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}} = RT(v_1 \ln \phi_1 + v_2 \ln \phi_2) + B\phi_1\phi_2V = \\ &= RT\left(v_1 \ln \phi_1 + v_2 \ln \phi_2 + \frac{B\phi_1\phi_2V}{RT}\right).\end{aligned}\quad (4.8)$$

Выразим

$$\phi_1 = \frac{v_1 \bar{\vartheta}_1}{V}, \quad \text{а} \quad \phi_2 = \frac{v_2 \bar{\vartheta}_2}{V}$$

и подставим в третий член в круглых скобках выражение для ϕ_1 :

$$\frac{B\bar{\vartheta}_1 V}{VRT} v_1 \phi_2 = \frac{B\bar{\vartheta}_1}{RT} v_1 \phi_2.$$

Введем теперь величину

$$\chi_1 = \frac{B\bar{\vartheta}_1}{RT}, \quad (4.9)$$

которая представляет собой эмпирическую безразмерную константу, учитывающую теплоту смешения и отклонение системы от полного беспорядка. Тогда уравнение (4.8) примет вид:

$$\Delta G_{\text{см}} = RT(v_1 \ln \phi_1 + v_2 \ln \phi_2 + v_1 \chi_1 \phi_2), \quad (4.10)$$

где χ_1 – параметр энергетического взаимодействия в системе полимер – растворитель, так называемый параметр Флори – Хаггинса, учитывающий избыточную энергию межмолекулярного взаимодействия, приходящуюся на 1 моль растворителя.

Как видно из уравнения (4.10), учет энергетического фактора при растворении не отразился на величине $\Delta S_{\text{см}}$. Она сохранила свое значение, выведенное в уравнении (3.7) для идеальной энтропии смешения. После дифференцирования уравнения (4.10) получим выражения, характеризующие изменения изобарно-изотермических потенциалов $\bar{\Delta G}_1$ и, следова-

тельно, химических потенциалов компонентов $\Delta\mu_i$ при образовании раствора полимера:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{G}_1 = \left[\frac{\partial(\Delta G_{см})}{\partial n_1} \right]_{P, T, n_2} = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \right]; \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_2 = \Delta\bar{G}_2 &= \left[\frac{\partial(\Delta G_{см})}{\partial n_2} \right]_{P, T, n_1} = RT \left[\ln(1 - \varphi_1) - (r - 1) \varphi_1 + \chi_2 \varphi_1^2 \right] = \\ &= RT \left[\ln \varphi_2 - (r - 1)(1 - \varphi_2) + \chi_1 r (1 - \varphi_2)^2 \right], \end{aligned}$$

где $r = \bar{V}_2/\bar{V}_1$ – отношение парциального объема растворенного вещества к объему молекул растворителя или число псевдонезависимых отрезков, из которых состоит макромолекула полимера (число звеньев в модельной цепи).

Данное соотношение, несмотря на целый ряд допущений, сделанных при его выводе, удовлетворительно объясняет основные закономерности термодинамического поведения гибкоцепных полимеров в растворе.

Для полимера большой молекулярной массы отношение \bar{V}_2/\bar{V}_1 (или $\frac{1}{r}$) очень мало, и если им пренебречь, то уравнение (4.11) принимает более простой вид:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{G}_1 = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \right]. \quad (4.12)$$

Параметр χ_1 имеет важное значение в теории растворов полимеров. Однако теоретически рассчитать его невозможно, поэтому параметр χ_1 определяют экспериментально по относительному давлению пара над раствором или измерением осмотического давления раствора полимера.

4.2.3. Давление пара над растворами полимеров

Рассмотрим основные отклонения растворов полимеров от свойств идеальных растворов на примере закона Рауля. В случае идеальных растворов, образование которых характеризуется нулевым тепловым эффектом ($\Delta\bar{H}_i = 0$) и идеальной энтропией смешения, величина химического потенциала, как известно, совпадает с величиной изобарно-изотермического потенциала и определяется по формуле:

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{G}_i = \left[\frac{\partial(\Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j}.$$

Тогда на основании уравнений (3.8) и (3.9) во всей области концентраций химический потенциал каждого компонента определяется только его мольной долей N_i в растворе:

$$\Delta\mu_i = RT \ln N_i. \quad (4.13)$$

Известно, что в состоянии равновесия при одинаковой температуре парциальное давление паров жидких компонентов над раствором p_i всегда меньше давления насыщенного пара p_i^0 над индивидуальными компонентами: $p_i < p_i^0$.

Впервые это было показано Коноваловым, а отношение этих величин $\frac{p_i}{p_i^0}$ называют *относительным давлением пара*. Оно связано с величиной $\Delta\mu_i$ термодинамическим соотношением

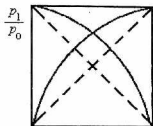
$$\Delta\mu_i = RT \left(\frac{p_i}{p_i^0} \right). \quad (4.14)$$

Поскольку $\frac{p_i}{p_i^0} < 1$, то $\Delta\mu_i < 0$, и растворение происходит самопроизвольно. Сравнивая уравнения (4.13) и (4.14), получаем, что для идеального раствора выполняется соотношение

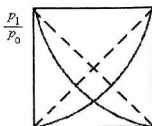
$$\frac{p_i}{p_i^0} = N_i. \quad (4.15)$$

Уравнение (4.15) было выведено эмпирически Раулем для идеальных растворов и известно как *закон Рауля*. Идеальные растворы обычно образуются при смешивании веществ, сходных по химическому строению и размерам молекул. В этом случае энергии взаимодействия однородных и разнородных молекул, как и их объемы, близки, поэтому при смешении не происходит изменения внутренней энергии, энтальпии и объема, поскольку свойства идеального раствора складываются аддитивно из свойств компонентов.

Однако большинство реальных растворов не подчиняется уравнениям (4.8) и (4.10) и считается *неидеальными* растворами. Для них также по мере увеличения содержания растворенного вещества парциальное давление пара растворителя над раствором снижается. Однако при этом наблюдаются *положительные* $\frac{p_i}{p_i^0} > N_i$ или *отрицательные* $\frac{p_i}{p_i^0} < N_i$ отклонения от идеальности (рис. 4.2, а и б).


 $x_1 = 1$
 $x_2 = 2$

а


 $x_1 = 1$
 $x_2 = 2$

б

Рис. 4.2. Положительные (а) и отрицательные (б) отклонения от идеальности (пунктирные линии – идеальный раствор)

Отклонения от закона Рауля объясняются энергетическим взаимодействием молекул компонентов и изменением энтропии системы при растворении. Так, *отрицательные отклонения* от идеальности свидетельствуют об уменьшении числа молекул данного компонента в парообразной фазе, т.е. о хорошем взаимодействии компонентов в растворе. В этом случае молекулы одного компонента могут располагаться среди молекул другого компонента бóльшим числом способов, чем среди себе подобных, т.е. $\Delta G_{см} < \Delta G_{см.ид}$, поэтому энтропия реального раствора будет выше энтропии идеального раствора. Подобный эффект наблюдается при растворении полимеров с гибкими макромолекулами (рис. 4.2, а).

Положительные отклонения являются следствием плохого взаимодействия между компонентами, т.е. $\Delta G_{см} > \Delta G_{см.ид}$. При этом энтропия раствора становится меньше энтропии идеального раствора (рис. 4.2, б), в результате чего большее число молекул растворителя стремится перейти в парообразную фазу, что и приводит к увеличению парциального давления пара p_1 над раствором.

Поскольку полимеры не переходят в парообразное состояние, давление над растворами полимеров p_1 является давлением пара растворителя, которое всегда меньше, чем давление пара над чистым растворителем p_1^0 . Поэтому у растворов полимеров наблюдается резкое отрицательное отклонение от идеальности (от закона Рауля): чем выше термодинамическое сродство растворителя к полимеру, тем меньше при данной концентрации раствора значение p_1 и больше абсолютное значение Δp_1 . В очень разбавленных растворах различие между p_1 и p_1^0 весьма незначительно.

Если принять, что молярная доля растворителя

$$N_1 = \frac{p_1}{p_0},$$

тогда мольная доля полимера

$$N_2 = 1 - N_1 = \frac{P_0 - P_1}{P_0}, \quad (4.16)$$

т.е. *относительное изменение упругости пара* над раствором приблизительно равно мольной доле растворенного вещества.

Учитывая, что $\Delta \bar{G}_1 = \Delta \mu_1 = RT \ln \frac{P_1}{P_0}$, после дифференцирования уравнение (4.12) будет иметь вид:

$$\Delta \bar{G}_1 = \left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{см}})}{\partial n_1} \right]_{n_2} = RT \ln \varphi_1 + RT \left(1 - \frac{\bar{g}_1}{\bar{g}_2} \right) \varphi_2. \quad (4.17)$$

Выразим $\varphi_1 \approx N_1 \frac{\bar{g}_1}{\bar{g}_2}, \quad \text{а} \quad \varphi_2 \approx N_2 \frac{\bar{g}_2}{\bar{g}_1}. \quad (4.18)$

Тогда решая совместно уравнения (4.13) и (4.15) с учетом (4.10) и (4.11), получаем выражение, которое связывает относительное давление пара над раствором полимера $\frac{P_1}{P_0}$ с мольными долями и парциальными объемами полимера и растворителя

$$N_1 = \frac{P_1}{P_0} \approx \left(1 - N_2 \frac{\bar{g}_1}{\bar{g}_2} \right) e^{\left(1 - \frac{\bar{g}_1}{\bar{g}_2} \right) \frac{\bar{g}_1}{\bar{g}_2} N_2}. \quad (4.19)$$

Подставив полученное выражение в уравнение (4.11) и упростив его, будем иметь:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = N_2 + N_2^2 \frac{\bar{g}_2}{\bar{g}_1} \left(\frac{\bar{g}_2}{\bar{g}_1} - 1 \right). \quad (4.20)$$

Для идеальных растворов, когда объемы растворенного вещества и растворителя равны ($\bar{g}_2 \approx \bar{g}_1$) и система подчиняется закону Рауля, второе слагаемое в уравнении (4.20) обращается в нуль, и мы вновь получаем уравнение (2.16).

Следовательно, в отличие от низкомолекулярных веществ, атермическое смешение (растворение) не приводит к идеальным растворам для полимеров. Об этом свидетельствует отклонение от идеальности, определяемое величиной второго слагаемого, которое появляется в законе Рауля. Насколько может быть велико это отклонение?

Пусть число звеньев в макромолекуле полимера, т.е. степень полимеризации n , равно 10^3 , а мольная доля полимера в системе N_2 составляет 10^{-4} , и молекула растворителя соизмерима по объему с элементарным звеном, т.е. $\frac{\bar{g}_2}{\bar{g}_1} = 10^3$. Тогда в соответствии с уравнением (4.11) для идеального раствора относительное изменение упругости пара будет равно

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = 10^{-4},$$

а для реального раствора с учетом второго члена в уравнении (4.20) получаем:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} \approx 10^{-2}.$$

Следовательно, относительное изменение упругости пара над раствором полимера в 100 раз больше, чем должно быть при заданной концентрации, что и определяет отклонение данной системы от закона Рауля. Это можно объяснить *гибкостью полимерных цепей*, когда отдельные звенья макромолекул могут непринужденно обмениваться местами с молекулами растворителя, и поэтому гибкая макромолекула ведет себя в растворе так, как будто ее разрезали на отдельные составляющие, каждая из которых ведет себя при этом независимо (или точнее *псевдонезависимо*), что и приводит к появлению эффекта увеличения концентрации в 100 раз.

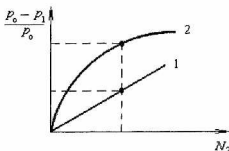


Рис. 4.3. Зависимость относительного изменения давления пара над раствором от концентрации растворенного вещества:

- 1 — раствор низкомолекулярного вещества;
- 2 — раствор полимера

Как видно из рис. 4.3, при одной и той же концентрации понижение давления пара в случае раствора полимера будет больше, чем в случае рас-

творов низкомолекулярных веществ. Принято считать, что данное отклонение является мерой гибкости полимерной цепи. Если же $\bar{g}_1 = \bar{g}_2$, то отношение $\frac{\bar{g}_2}{\bar{g}_1} = 1$, и вновь получаем выражение, соответствующее закону

Рауля для идеальных растворов.

Для оценки степени отклонения от идеальности пользуются обычно двумя методами. Первый метод, предложенный Скетчардом, состоит в вычислении так называемого *избытка изменения термодинамической функции* – разности между изменением этой функции при образовании данного реального раствора и ее изменением при образовании идеальной смеси.

Вторым методом оценки отклонения растворов от идеальности является метод Льюиса, когда во все термодинамические уравнения, которые не являются справедливыми для реальных растворов, вместо мольной доли N_i (уравнение 4.13) подставляется некоторая функция a_i , названная *активностью*. Тогда

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i, \quad (4.21)$$

а из уравнения (4.14) следует:

$$\frac{P_i}{P_i^0} = a_i. \quad (4.22)$$

Полагая, что $\ln a_i = \Delta\mu_i / RT$ и подставляя уравнение (4.11), Хаггинс вывел уравнения для активностей компонентов:

$$\ln a_1 = \ln(\varphi_1) + \left(1 - \frac{\bar{g}_1}{\bar{g}_2}\right) \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2;$$

$$\ln a_2 = \ln(\varphi_2) + \left(1 - \frac{\bar{g}_2}{\bar{g}_1}\right) \varphi_1 + \chi_2 \varphi_1^2,$$

где a_1 и a_2 – активности растворителя и полимера.

Пользуясь любым из этих уравнений, по известным значениям $\frac{P_i}{P_0}$ и

$\Delta\mu_i$ можно рассчитать величину активности a_i . Степень отклонения этой величины от значения концентрации данного компонента в растворе и является мерой отклонения от идеальности.

4.2.4. Осмотическое давление растворов полимеров. Второй вириальный коэффициент

Осмозом называется явление проникновения растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку (мембрану), которая проницаема для молекул растворителя и непроницаема для молекул растворенного вещества, в частности для больших молекул полимеров. Стремление молекул растворителя к самопроизвольному проникновению в раствор, вызванное неравенством $\mu_i < \mu_i^0$, количественно оценивается величиной *осмотического давления*, которое непосредственно связано с величиной $\Delta\mu_i$. Осмотическое давление растворов полимеров определяют с помощью осмометра, в котором осмотическая ячейка с раствором отделена полупроницаемой перегородкой от чистого растворителя и соединена с узким капилляром (рис. 4.4).

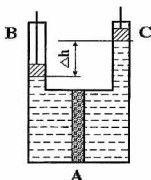


Рис. 4.4. Принципиальная схема осмометра:
В, С — капилляры;
А — полупроницаемая мембрана

Пусть в объеме АВ содержится чистый растворитель, а в объеме АС — раствор кого-либо компонента в том же растворителе. Объемы разделены перегородкой А, проницаемой только для молекул растворителя. Если внешнее давление на оба поршня одинаково, то растворитель переходит из объема АВ в объем АС, и поршень С поднимается по капилляру до тех пор, пока осмотическое давление не уравнивается весом гидростатического столба в капилляре (Δh). Чем больше концентрация раствора, тем больше проникает растворителя, тем больше осмотическое давление. Однако с увеличением концентрации полимера значительно повышается вязкость раствора, вследствие чего затрудняется подъем раствора по капилляру осмометра. Поэтому обычно ограничиваются определением осмотиче-

ского давления очень разбавленных растворов (с концентрацией меньше 1 г/100 мл).

Если увеличить давление на поршень С до величины, компенсирующей стремление растворителя перейти в раствор, то в системе устанавливается динамическое равновесие, при котором $\mu_1 = \mu_1^0$.

Обозначим через P^0 внешнее давление на чистый растворитель, а через P – давление на раствор. Тогда в момент равновесия избыточное давление $(P - P^0)$ раствора становится равным осмотическому давлению π :

$$P - P^0 = \pi.$$

Таким образом, осмотическое давление равно дополнительному давлению, которое нужно приложить к системе, чтобы увеличить химический потенциал растворителя в растворе до размеров, характерных для чистого растворителя.

Известно, что изменение химического потенциала растворителя с внешним давлением при постоянной температуре выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T = \bar{\mathfrak{V}}_1 \quad \text{или} \quad d\mu_1 = \bar{\mathfrak{V}}_1 dP.$$

Отсюда

$$\int_{\mu_1}^{\mu_1^0} d\mu_1 = \int_{P^0}^P \bar{\mathfrak{V}}_1 dP,$$

где $\bar{\mathfrak{V}}_1$ - парциальный мольный объем растворителя.

Если предположить, что величина $\bar{\mathfrak{V}}_1$ постоянна, то после интегрирования получим

$$\mu_1^0 - \mu_1 = \bar{\mathfrak{V}}_1 (P - P^0) = \bar{\mathfrak{V}}_1 \pi, \quad (4.23)$$

$$\text{или} \quad \Delta G_1 = \Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = -\bar{\mathfrak{V}}_1 \pi.$$

Следовательно,

$$\pi = -\frac{\Delta \bar{G}_1}{\bar{\mathfrak{V}}_1}. \quad (4.24)$$

Из уравнений (4.23) и (4.24) следует, что *осмотическое давление* – это термодинамическое сродство между компонентами, отнесенное к единице объема растворителя. Оно имеет размерность давления, но по своей природе ничего общего не имеет с газовым давлением, являющимся ре-

зультатом ударов молекул о стенки сосуда. Чем больше термодинамическое сродство между компонентами, тем лучше растворитель и больше величина π .

Уравнение (4.24) справедливо для случая, когда раствор несжимаем ($\bar{g}_1 = \text{const}$), а знак “минус” указывает на то, что осмотическое давление действует в направлении, противоположном атмосферному. На самом деле реальные растворы сжимаемы, поэтому следует учитывать изменение парциального объема растворителя с давлением:

$$\bar{g}_1 = \bar{g}_1^0 - \left(\frac{\partial \bar{g}_1}{\partial P} \right)_T P,$$

где \bar{g}_1^0 – парциальный объем растворителя при $P = 0$; $-\left(\frac{\partial \bar{g}_1}{\partial P} \right)_T = \beta_T \bar{g}_1^0$ (β_T – коэффициент изотермической сжимаемости растворителя в растворе, который обычно принимают равным β_T чистого растворителя и полагают, что он не зависит от давления).

Подставляя в уравнение (4.24) значение $\Delta \bar{G}_1$ из уравнения (4.11), получим уравнение (4.25), которое также следует рассматривать как уравнение состояния полимера в растворе.

$$\pi = - \frac{RT}{\bar{g}_1} \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right]. \quad (4.25)$$

Уравнением состояния принято называть уравнение, связывающее давление, объем, температуру и другие параметры системы, находящиеся в равновесии. В общем виде это уравнение можно записать так:

$$f(P, T, V, \dots) = 0.$$

В случае раствора полимера уравнение состояния связывает осмотическое давление с температурой, концентрацией раствора и индивидуальными характеристиками компонентов. Его еще называют *уравнением состояния вириальных форм*. Разложим член $\ln(1 - \phi_2)$ в степенной ряд:

$$\ln(1 - \phi_2) = -\phi_2 - \frac{1}{2}\phi_2^2 - \frac{1}{3}\phi_2^3 - \dots \quad \text{и т.д.}$$

Для случая больших разбавлений воспользуемся только первым и вторым членами данного ряда. Тогда после подстановки степенного ряда и раскрытия круглых скобок получим:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{g}_1} \left[-\varphi_2 - \frac{\varphi_2^2}{2} + \varphi_2 - \frac{\varphi_2}{r} + \chi_1 \varphi_2^2 \right] = \frac{RT}{\bar{g}_1} \left[\frac{\varphi_2}{r} + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \varphi_2^2 \right],$$

а после окончательного преобразования:

$$\pi = \frac{RT}{\bar{g}_1 r} \varphi_2 + \frac{RT}{2\bar{g}_1} (1 - 2\chi_1) \varphi_2^2. \quad (4.26)$$

Теперь можно перейти от объемных долей к концентрациям, выраженным в г/мл. Если выразить $\bar{g}_2 = \frac{\varphi_2}{c}$, где \bar{g}_2 – удельный парциальный объем полимерного звена, тогда объем макромолекулы будет $V_2 \approx \bar{g}_1 r$. Подставляя данную величину, упростим первый член уравнения (4.26):

$$\frac{RT}{\bar{g}_1 r} \varphi_2 = \frac{RT c_2 \bar{g}_2}{V_2} = \frac{RT c_2}{M_2}, \text{ так как можно принять, что } \frac{\bar{g}_2}{V_2} \approx \frac{1}{M_2}.$$

Тогда уравнение (4.26) можно будет записать так:

$$\pi = \frac{RT c_2}{M_2} + \frac{RT}{2\bar{g}_1} (1 - 2\chi_1) \bar{g}_2^2 c_2^2.$$

Разделив почленно левую и правую части на концентрацию, получим выражение для приведенного осмотического давления, которое также считают уравнением состояния полимера в растворе:

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + RT \frac{\bar{g}_2^2}{2\bar{g}_1} (1 - 2\chi_1) c_2. \quad (4.27)$$

Известно, что в разбавленных растворах низкомолекулярных веществ осмотическое давление π подчиняется закону Вант-Гоффа, который был выведен эмпирическим путем для идеальных систем:

$$\pi = cRT, \quad (4.28)$$

где c – концентрация растворенного вещества; R – газовая постоянная;
 T – температура.

В растворах полимеров каждый сегмент макромолекулы перемещается независимо от других, т.е. ведет себя как кинетически независимая еди-

нища. Поэтому осмотическое давление растворов полимеров, даже очень разбавленных, не подчиняется закону Вант-Гоффа и зависит от гибкости макромолекул: чем выше гибкость, тем короче сегменты и больше их содержится в макромолекуле, тем выше осмотическое давление и сильнее отклонение от идеальности. Кроме того, из уравнения (4.27) следует, что осмотическое давление растворов полимеров возрастает не пропорционально их концентрации, как в случае низкомолекулярных веществ, а значительно быстрее, что было подтверждено экспериментально (рис. 4.5).

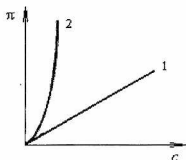


Рис. 4.5. Зависимость осмотического давления π от концентрации c раствора низкомолекулярного вещества (1) и полимера (2)

Поэтому для описания зависимости осмотического давления от концентрации полимеров пользуются не уравнением Вант-Гоффа, а уравнением Ван-дер-Ваальса, которое получают *при замене концентрации степенным рядом*. Эта операция называется *вириальным разложением*:

$$\pi = RT(A_1 c_2 + A_2 c_2^2 + A_3 c_2^3 + \dots)$$

или

$$\frac{\pi}{c} = RT(A_1 + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots),$$

где c_2 — концентрация полимера в растворе, г/мл; A_1, A_2, A_3 и т. д. — так называемые *вириальные коэффициенты*, значения которых можно вычислить по концентрационной зависимости осмотического давления $\frac{\pi}{c_2} = f(c_2)$ или из данных по светорассеянию

растворов полимеров; величина вириального коэффициента зависит от формы и размеров молекул растворенного вещества и действующих между ними сил.

В общем случае для растворов одной фракции полимера в различных растворителях эта зависимость выражается серией веерообразных кривых, сходящихся в одной точке оси ординат и вогнутых по отношению к этой оси (рис. 4.6).

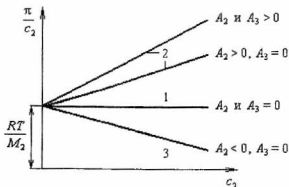


Рис. 4.6. Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации растворов полимера в различных растворителях: 1 – идеальном; 2 – хорошем, 3 – плохом

Однако в области больших разбавлений с достаточной степенью точности можно ограничиться только первыми двумя членами степенного ряда, приняв A_3 и высшие вириальные коэффициенты равными нулю. Сопоставляя полученное уравнение

$$\frac{\pi}{c_2} = RT(A_1 + A_2 c_2) \quad (4.29)$$

с уравнением (4.27), нетрудно видеть, что первый вириальный коэффициент A_1 непосредственно связан с молекулярной массой полимера соотношением $A_1 = \frac{1}{M_2}$, а второй вириальный коэффициент будет равен

$$A_2 = \frac{\bar{g}_2^2}{2\bar{g}_1} (1 - 2\chi_1). \quad (4.30)$$

Тогда уравнение (4.27) можно представить в виде:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left(\frac{1}{M_2} + A_2 c_2 \right). \quad (4.31)$$

Это типичное уравнение первого порядка вида $y = ax + b$, где $b = \frac{RT}{M_2}$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат и не зависящий от природы растворителя, а наклон данных прямых определяется значением второго

вириального коэффициента A_2 . Для эквиконцентрированных растворов он тем больше, чем больше π и абсолютное значение $\Delta\mu_1$. Следовательно, второй вириальный коэффициент A_2 является мерой термодинамического сродства растворителя к полимеру и характеризует отклонение данной системы от идеальной.

Чем выше положительное значение A_2 , тем лучше растворитель; если $A_2 < 0$, то растворитель является термодинамически плохим. Для идеального раствора $A_2 = 0$ и уравнение (4.31) переходит в уравнение Вант-Гоффа (4.28). В этом случае на графике мы получаем линию, проходящую параллельно оси абсцисс. В табл. 4.3 представлены значения A_2 для некоторых систем полимер – растворитель. Как видно, при близкой температуре для одного и того же полимера (полистирола) один растворитель является хорошим (дихлорэтан), а другой – плохим (циклогексан).

Таблица 4.3

Значения второго вириального коэффициента для некоторых систем полимер – растворитель

Полимер	$M \cdot 10^{-3}$	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$A_2 \cdot 10^{-4},$ $\text{м}^3 \text{ моль/кг}^2$
Полистирол	1600	Толуол	22	3,12
		Дихлорэтан	22	2,88
		Циклогексан	27	-0,37
Полиизобутилен	720	Бензол	40	1,51
		Циклогексан	30	5,38
Поливинилацетат	200	Ацетон	30	6,00
		Метилэтилкетон	30	4,60

Подставляя в уравнение (4.24) значение $\Delta\bar{G}_1$ из уравнения (4.21), а $\ln a_1$ из уравнения Хаггинса на стр. 75, можно получить теоретическое уравнение для осмотического давления растворов полимеров:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{v}_1} \ln a_1 = -\frac{RT}{\bar{v}_1} \ln \varphi_1 - \frac{RT}{\bar{v}_1} \left(1 - \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2}\right) \varphi_2 - \frac{RT}{\bar{v}_1} \chi_1 \varphi_2^2.$$

После соответствующих преобразований и замены объемной доли на концентрацию, выраженную в г/мл ($c = \varphi_2 \rho_2$), получаем уравнение:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT\rho_1 c^2}{3M_1\rho_2^3} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) c,$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности растворителя и полимера;
 M_1 и M_2 — их молекулярные массы.

Второй член левой части уравнения при небольших концентрациях является малой величиной, которой можно пренебречь. Тогда данное уравнение переходит в уравнение (4.31), выражаемое графически прямой линией, тангенс угла наклона которой будет равен:

$$\frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right).$$

Отсюда следует еще одно важное соотношение, связывающее параметр χ_1 со вторым вириальным коэффициентом:

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \quad (4.32)$$

и позволяющее определить размерность второго вириального коэффициента A_2 :

$$[A_2] = \left[\frac{г \cdot моль \cdot см^6}{см^3 \cdot г \cdot г^2} \right] = \left[\frac{моль \cdot см^3}{г^2} \right].$$

Таким образом, сопоставляя уравнение (4.32) или уравнение (4.30) со сказанным на стр. 82, можно сделать вывод, что

$$\begin{aligned} \text{для идеального растворителя} \quad A_2 &= 0; \quad \chi_1 = \frac{1}{2}; \\ \text{для хорошего растворителя} \quad A_2 &> 0; \quad \chi_1 < \frac{1}{2}; \\ \text{для плохого растворителя} \quad A_2 &< 0; \quad \chi_1 > \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Следовательно, χ_1 также является мерой термодинамического сродства растворителя к полимеру или мерой качества растворителя: чем меньше χ_1 , тем лучше в термодинамическом смысле растворитель. Для очень плохих растворителей χ_1 может быть больше единицы, а для очень хороших — меньше нуля.

Теория пока еще не позволяет рассчитать параметр χ_1 , и его определяют экспериментально по относительному давлению пара над раствором или по изменению осмотического давления раствора полимера – по величине второго вириального коэффициента A_2 . Для этого уравнение (4.12) с учетом (4.14) можно записать в виде:

$$\frac{\Delta p_1}{RT} = \ln \frac{P_1}{P_1^0} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2,$$

где $\ln \frac{P_1}{P_1^0}$ – относительное давление пара растворителя над раствором полимера.

Измеряя величины $\frac{P_1}{P_1^0}$ в широкой области концентраций (φ_2) и строя зависимость вида

$$\left[\frac{2,303 \lg \frac{P_1}{P_1^0(1 - \varphi_2)}}{\varphi_2} \right] = \chi_1 \varphi_2,$$

получают прямую, тангенс угла наклона которой равен значению χ_1 .

При сопоставлении уравнений (4.9) и (4.30) виден двойственный характер параметра χ_1 . С одной стороны, χ_1 связан с плотностью энергии когезии (с разностью параметров растворимости компонентов), т.е. с внутренней энергией взаимодействия

$$\chi_1 = \frac{B\bar{g}_1}{RT} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \bar{g}_1, \quad (4.34)$$

с другой стороны – со вторым вириальным коэффициентом, который является мерой термодинамического сродства и, следовательно, зависит не только от внутренней энергии, но и от энтропии смешения. Эта двойственность возникла потому, что в теории Флори – Хаггинса учитывается только комбинаториальная энтропия смешения, обусловленная перестановками молекул. В то же время при наличии теплового эффекта возникает некомбинаториальная энтропия смешения. Учитывая это, Флори показал впоследствии, что параметр взаимодействия χ_1 можно представить в виде двух составляющих:

$$\chi_1 = \chi_H + \chi_S, \quad (4.35)$$

где первый член зависит только от энтальпии смешения и обозначается χ_H , а второй обусловлен некомбинаториальной энтропией смешения $-\chi_S$:

$$\chi_H = \frac{\Delta \bar{H}_1}{RT\varphi_2^2}; \quad \chi_S = -\frac{\Delta \bar{S}_{1, \text{некомб}}}{R\varphi_2^2}. \quad (4.36)$$

Такое рассмотрение вопроса отчетливо показывает, что величина χ_1 , рассчитанная из данных по вторым вириальным коэффициентам или по понижению давления пара, является действительно термодинамическим параметром взаимодействия, а величина χ_H , рассчитанная по уравнению (4.34) на основании разности параметров растворимости компонентов, представляет только его часть, не отражающую термодинамического сродства. Именно поэтому при одинаковой разности $\delta_1 - \delta_2$ часто полимер в одном растворителе растворяется, а другом – не растворяется. Кроме параметров растворимости δ следует также учитывать энтропию смешения, как комбинаториальную, так и некомбинаториальную.

Из теории растворов следует, что если раствор расслаивается на две жидкие фазы (см. разд. 2.3, рис. 2.5 и 2.6), то в критической точке должны соблюдаться условия:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} \right)_{\text{крит}} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial^2 \mu_2} \right)_{\text{крит}} = 0. \quad (4.37)$$

После дифференцирования уравнения (4.11) с учетом (4.9) по φ_2 и соответствующих преобразований были получены выражения для критической концентрации

$$\varphi_2^{\text{крит}} = \frac{1}{1 + r^{0,5}} \quad (4.38)$$

и критического параметра взаимодействия

$$\chi_1^{\text{крит}} = \frac{1}{2r} + \frac{1}{r^{0,5}} + \frac{1}{2}. \quad (4.39)$$

Из выражений (4.38) и (4.39) следует, что при очень больших молекулярных массах, когда $r \rightarrow \infty$, $\varphi_2^{\text{крит}}$ стремится к нулю, а $\chi_1^{\text{крит}} = \frac{1}{2}$. Следовательно, критическая концентрация при расслаивании растворов полимеров на две фазы должна быть мала, а кривая фазового равновесия смещена в область больших разбавлений, что практически подтверждено для большинства систем полимер – растворитель.

4.2.5. Невозмущенные размеры макромолекул. θ -условия

В зависимости от термодинамического качества растворителя макромолекулы гибкоцепных полимеров в разбавленных растворах могут принимать различные конформации. Если допустить, что каждый клубок полимерной макромолекулы изолирован, т.е. исключить все возможные взаимодействия как внутри клубка, так и межмолекулярные, хотя на самом деле все клубки спутаны, то возможны две крайние ситуации (рис. 4.7).

1. Взаимодействие растворителя с полимером достаточно сильное (растворитель хороший, $\Delta G_{см}$ и π велики) – клубок в этом случае будет максимально сольватирован, несколько растянут (он набух), и размеры его достаточно велики (рис. 4.7, а).

2. Постепенно “ухудшаем” растворитель, медленно вводя осадитель. В этом случае межмолекулярные взаимодействия уменьшаются и сольватация будет выражена слабо, в первую очередь, на поверхности клубка, а внутри его, вследствие преимущественного взаимодействия между участками цепи, макромолекула начинает постепенно сжиматься, образуя плотную компактную глобулу (рис. 4.7, в). При этом некоторое количество растворителя выдавливается из клубка, что определяет разницу в конформационных взаимодействиях. Концентрация насыщения в плохих растворителях невысока, так как при частых взаимных контактах глобул происходит их агрегация и последующее выпадение из раствора (расслоение). Это термодинамически выгодно с точки зрения внутренней энергии системы (малые значения $\Delta G_{см}$ и π).

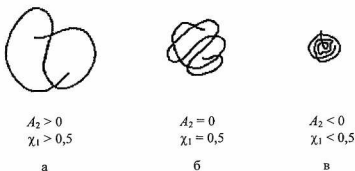


Рис. 4.7. Схематическое изображение гибкой макромолекулы в хорошем (а), плохом (в) и θ -растворителе (б)

3. Существует *промежуточное, идеальное состояние*, когда взаимодействие с растворителем снаружи клубка компенсируется внутримолеку-

лярным взаимодействием. Такое состояние соответствует “невозмущенному” взаимодействию с растворителем *конформационному состоянию*, которое определяется только гибкостью цепи, т.е. ее химическим строением. В этих, так называемых θ -условиях, $\Delta\mu_1 = \Delta\bar{G}_1 = 0$, а изменение энергии межмолекулярного взаимодействия в растворе, как и величина приведенного осмотического давления $\frac{\pi}{c}$, компенсируются изменением энтропии клубка. Такое состояние реализуется при определенной θ -температуре в среде так называемых θ -растворителей.

Сопоставление найденных расчетным путем и определенных экспериментально в θ -условиях значений квадрата расстояний между концами цепи \bar{h}^2 и квадрата радиуса инерции макромолекулы \bar{R}^2 позволяет оценить степень заторможенности внутреннего вращения в полимерных цепях.

Приведенные в табл. 4.4 значения θ -температур для ряда систем полимер – растворитель показывают, что для некоторых полимеров они могут быть достигнуты только в смешанных растворителях.

Таблица 4.4

θ -температуры для некоторых систем полимер – растворитель

Полимер	Растворитель	Температура*, °C
Полиакриловая кислота 1,4- <i>цис</i> -Полибутадиеп Поливинилацетат Поливинилхлорид	Диоксан-1,4	60,0
	Изобутилацетат	20,5
	3-Гептанол	29,0
	Диметилформамид	36,5
	Тетрагидрофуран : вода (89,4 : 10,6 об. %)	31,5
Полистирол	Циклогексан	34,0 и 210,0**
	Толуол : метанол (75,2 : 24,8 об. %)	34,0
	Бутанол : изопропанол (85,7 : 14,3 об. %)	23,0
	Ацетонитрил	27,6
Полиметилметакрилат	3-Гептанон	33,7
	Бензол	24,0
Полиизобутилен	0,45 М раствор в воде	35,0
Полиэтиленоксид	Бромциклогексан	28,0
Полидиметилсилоксан	Тетралин	48,0

* Температура Флори (θ_1).

** Температура Роулинса (θ_2).

Таким образом, θ -условия не являются «хорошими» условиями с точки зрения термодинамики. Раствор полимера в θ -условиях считается идеальным, поэтому в нем соблюдается закон Рауля и макромолекула принимает форму клубка Гаусса (рис. 4.7, б). Однако это ССЦ не относительно звеньев, а относительно жестких сегментов (сегментов Куна Z), длина которых намного больше длины элементарного звена. При этом возникает возможность количественно оценить невозмущенные размеры и форму макромолекул через уже известные соотношения:

по величине жесткости цепи
$$\sigma_z = \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}}{(\bar{h}_{\text{ссу}}^2)^{1/2}};$$

по величине термодинамического сегмента Куна
$$b = \frac{(\bar{h}_\theta^2)}{nl \sin \alpha/2};$$

по величине характеристической вязкости раствора в соответствии с уравнением Флори – Фокса, выведенным в 1945 г. для абсолютно непротекаемых клубков

$$[\eta]_\theta = \frac{\Phi \cdot (\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M_2},$$

или по уравнению Марка – Хаувинка – Куна
$$[\eta]_\theta = K_\theta M^{0.5}.$$

Для очень разбавленных растворов приведенные выше уравнения могут быть упрощены. Так, если в уравнении (4.5) для парциальной энтропии смешения член $\ln(1 - \varphi_2)$ разложить в ряд и ограничиться только первыми двумя членами ряда, получим:

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \left(-\frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2}{r} \right). \quad (4.40)$$

При больших значениях r последним членом этого уравнения $\frac{\varphi_2}{r}$ можно пренебречь, тогда

$$\Delta \bar{S}_1 = R \left(\frac{\varphi_2^2}{2} \right). \quad (4.41)$$

В окончательное выражение для парциальной энтропии смешения Флори ввел множитель $2\Psi_1$, учитывающий влияние природы растворителя на некомбинаториальную составляющую энтропии смешения, $(2\Psi_1 = 1 - \chi_1)$, и получил уравнение

$$\Delta\bar{S}_1 = R\Psi_1\phi_2^2. \quad (4.42)$$

После дифференцирования уравнение (4.7) для парциальной энтальпии растворителя было представлено в виде:

$$\Delta\bar{H}_1 = RTk_1\phi_2^2, \quad (4.43)$$

где k_1 – тепловой параметр, характеризующий различие взаимодействий элемента цепи с растворителем (E_{12}), молекул растворителя (E_{11}) и элементов цепи (E_{22}):

$$k_1 = \frac{Z}{kR} \left(\frac{E_{11} + E_{22}}{2} - E_{12} \right), \quad (4.44)$$

где Z – координационное число (см. разд. 4.1);

k – постоянная Больцмана.

Тогда изменение химического потенциала растворителя для очень разбавленных растворов может быть определено с учетом выражений (4.42) и (4.43):

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 = RT(k_1 - \Psi_1)\phi_2^2. \quad (4.45)$$

Если же в уравнение $\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1$ подставить значение $\Delta\bar{H}_1 = RT\chi_H\phi_2^2$ и $\Delta\bar{S}_1 = R\phi_2^2/2$, то $\Delta\mu_1$ можно выразить так:

$$\Delta\mu_1 = RT \left(\chi_H - \frac{1}{2} \right) \phi_2^2. \quad (4.46)$$

Из сопоставления уравнений (4.45) и (4.46) следует:

$$\chi_H - \frac{1}{2} = k_1 - \Psi_1. \quad (4.47)$$

Если в уравнение (4.45) ввести параметр θ , определяемый соотношением

$$\theta = \frac{k_1 T}{\Psi_1}, \quad (4.48)$$

то получим

$$\Delta\mu_1 = -RT\Psi_1\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)\phi_2^2. \quad (4.49)$$

Из уравнений (4.48) и (4.49) следует, что параметр θ имеет размерность температуры; поэтому его называют θ -температурой, или температурой Флори, физический смысл которой может быть показан следующим образом.

1. Для идеального раствора $\Delta\mu_1 = RT \ln N_1$. Если этот раствор очень разбавлен, то $N_1 \rightarrow 1$, $\ln N_1 \rightarrow 0$, $\Delta\mu_1 \rightarrow 0$. Из уравнения (4.47) следует, что это возможно, когда $\theta = T$. Таким образом, θ -температура – это температура, при которой в разбавленных растворах полимеров не наблюдается отклонения от идеальности.

2. В идеальных разбавленных растворах осмотическое давление $\pi = cRT$ или $\frac{\pi}{c} = RT$. Следовательно, второй вириальный коэффициент A_2 при θ -температуре становится равным нулю.

3. Из уравнений (4.47) и (4.48) можно получить выражение, связывающее θ -температуру с критическим значением $\chi_{1,\text{крит}}$:

$$\chi_{1,\text{крит}} = \frac{1}{2} - \Psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T_{\text{крит}}}\right), \quad (4.50)$$

где $T_{\text{крит}}$ – критическая температура смешения.

Подставив в уравнение (4.50) значение $\chi_{1,\text{крит}}$ из уравнения (4.39), получим:

$$\frac{(1 - \sqrt{r})^2}{2r} = \frac{1}{2} - \Psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T_{\text{крит}}}\right). \quad (4.51)$$

Отсюда

$$\frac{1}{T_{\text{крит}}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta} \cdot \frac{1}{\Psi_1} \left(\frac{1}{\sqrt{r}} + \frac{1}{2r} \right). \quad (4.52)$$

Поскольку число сегментов в цепи r пропорционально молекулярной массе полимера M , уравнение (4.52) можно упростить:

$$\frac{1}{T_{\text{крит}}} = \frac{1}{\theta} + K \frac{1}{\sqrt{M}}, \quad (4.53)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (4.53) следует, что при $M \rightarrow \infty$ ($\frac{1}{\sqrt{M}} \rightarrow 0$) и $\theta = T_{\text{крит}}$.

Следовательно, θ -температура – это критическая температура растворения полимера бесконечно большой молекулярной массы. Поэтому θ -температуру можно найти, определяя критическую температуру смешения различных фракций полимера в одном и том же растворителе и экстраполируя прямолинейную зависимость вида $\frac{1}{T_{\text{крит}}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{M}}\right)$ к $\frac{1}{\sqrt{M}} = 0$.

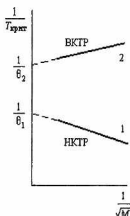


Рис. 4.8. Графическое определение θ -температуры

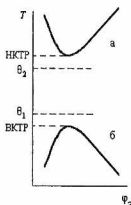


Рис.4.9. Фазовая диаграмма температура – состав для растворов полимеров с верхней (б) и нижней (а) температурами растворения и верхней (θ_1) и нижней (θ_2) тета-температурами

Из рис. 4.8 следует, что для систем с ВКТР зависимость $\frac{1}{T_{\text{крит}}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{M}}\right)^{0,5}$ выражается прямой 2, а для систем с НКТР – прямой 1, при экстраполяции которой получают значение второй θ -температуры, называемой температурой Роулинсона. Если система обладает верхней и нижней температурами смешения, то она должна иметь две θ -температуры (рис. 4.9). При этом качество растворителя, о котором можно судить по коэффициенту A_2 , будет изменяться по кривой с максимумом в зависимости от температуры (рис. 4.10). В области между θ_1 - и θ_2 -температурами, где данный растворитель является для полимера хорошим ($A_2 > 0$), растворы полимеров обнаруживают отрицательное отклонение от идеальности.

($\Delta G_{\text{см}} < 0$), тогда как при температурах ниже θ_1 и выше θ_2 растворитель является плохим ($A_2 < 0$) и отклонение от идеальности становится положительным ($\Delta G_{\text{см}} > 0$).

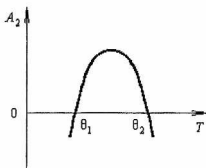


Рис. 4.10. Зависимость второго вириального коэффициента раствора полимера от температуры

Решая совместно уравнение (4.9) и (4.30), можно получить

$$A_2 = \frac{\bar{v}_2^2}{2\bar{v}_1} \left(1 - \frac{\theta}{T_{\text{крит}}} \right). \quad (4.54)$$

Тогда для идеальных растворов при $T_{\text{крит}} = \theta$ второй вириальный коэффициент, как уже отмечалось, будет равен нулю.

Следовательно, θ -температуру можно также определить, измеряя второй вириальный коэффициент при различных температурах и экстраполируя полученную зависимость к $A_2 = 0$. Однако значения θ -температуры, полученные для одной и той же системы на основании данных температурной зависимости A_2 и данных по зависимости $T_{\text{крит}}$ раствора от молекулярной массы полимера, не всегда совпадают.

4.2.6. Достоинства и недостатки теории Флори – Хаггинса

После опубликования первых работ Флори и Хаггинса основные положения их теории были блестяще подтверждены работами Джи и Трилора, исследовавших систему натуральный каучук – бензол, а произведенные ими теоретические расчеты основных термодинамических функций имеют и до настоящего времени большое значение не только для понимания процессов растворения высокомолекулярных соединений, но и для

общей теории растворов. Однако эта теория не может объяснить ряд новых фактов, и некоторые ее основные положения не подтверждаются опытом.

1. Теория показывает существование только ВКТР для растворов полимеров (первой θ -температуры), но, как известно, наряду с верхней существует и нижняя критическая температура растворения (НКТР), т.е. могут существовать две θ -температуры.

2. Теория предсказывает для растворения неполярных полимеров в неполярных растворителях только положительные энтальпии смешения $\Delta H_{см}$; в действительности для ряда полимеров наблюдается экзотермическое смешение.

3. Параметр χ_1 , согласно этой теории, является постоянной величиной, не зависящей от концентрации; в действительности он зависит от концентрации раствора тем больше, чем полярнее система.

Указанные факты эта теория растворов объяснить не может, так как в основу ряда ее выводов были положены неточные допущения. Остановимся на некоторых из них.

1. Основная теоретическая формула для энтропии смешения выведена в предположении атермического смешения, а ее применяют для вычисления энтропии неатермических смесей. Если с известным приближением это справедливо для растворов с небольшими тепловыми эффектами, то для растворов, образование которых сопровождается значительным выделением или поглощением тепла, это неправильно. В последнем случае в растворе наблюдаются преимущественные расположения молекул (сольватация или ассоциация), т.е. определенная упорядоченность. В таких растворах основную роль играет молекулярная ориентация, сопровождающаяся уменьшением некомбинаториальной энтропии, что наглядно проявляется, например, в растворах нитрата целлюлозы в ацетоне.

В растворах полимеров с гибкими неполярными цепями наблюдается обратное явление: молекулы бензола среди себе подобных молекул ориентированы сильнее, чем в фазе каучука; их проникновение в каучук сопровождается дезориентацией макромолекул, что способствует дополнительному увеличению энтропии. Поэтому опытные значения $\Delta \bar{S}_1$ в концентрированных растворах каучука выше рассчитанных по уравнениям Флори и Хаггинса, согласно которым энтропия при смешении не возрастает, а уменьшается.

2. В основу теоретических уравнений было положено представление о гибких цепях, однако уравнения Флори – Хаггинса часто применяют к растворам полимеров любой степени гибкости, хотя весьма очевидно, что по мере уменьшения гибкости цепей различие между вычисленной величиной $\Delta \bar{S}_1$ и опытным значением $\Delta \bar{S}_{1,оп}$ увеличивается.

3. Можно показать, что величина $\frac{n}{n+rN}$, которую авторы приравнивали к объемной доле полимера ϕ [уравнение (4.3)], является в действительности «долей мест» и совпадает с объемной долей только при условии:

$$\frac{M_0}{M} = \frac{d_2}{d_1},$$

где M и M_0 – молекулярные массы растворителя и звена цепи полимера;
 d_1 и d_2 – плотности растворителя и полимера.

Однако данное соотношение не всегда выполняется.

4. Теория Флори и Хаггинса недостаточно точно описывает и область разбавленных растворов полимеров. Это связано с одним из ее постулатов о постоянстве концентрации сегментов в объеме набухшего макромолекулярного клубка. В действительности среднее расстояние между центрами полимерных клубков намного больше среднеквадратичного радиуса инерции $(\bar{R}_2)^{1/2}$.

5. Наиболее серьезным недостатком решеточной теории растворов является пренебрежение эффектом изменения объема при растворении. Постоянство объема при смешении компонентов – прямое следствие этой теории, так как одним из ее существенных допущений является отсутствие изменений движения молекул компонентов относительно положения равновесия в каждой ячейке решетки. Отсюда следует, что энтропия может возрастать только за счет обмена местами разнородных молекул. Следовательно, теория Флори – Хаггинса учитывает только комбинаториальную энтропию смешения (за счет одних перестановок молекул) и не учитывает вклад некомбинаториальной энтропии (за счет энергии взаимодействия), хотя на самом деле

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{комб}} + \Delta S_{\text{некомб}}.$$

Поэтому энтропия может быть как положительной, так и отрицательной.

6. Данная теория, как и другие теории растворов, основана на квазикристаллической модели, которая искусственно подавляет основное свойство жидкостей – нерегулярность во взаимном расположении молекул. Поэтому в последнее время наблюдается отказ от квазикристаллической модели жидкости, и современная термодинамика разбавленных растворов полимеров основывается на теории Пригожина с использованием принципа соответственных состояний.

Теория Пригожина была первой теорией, учитывающей эффект изменения объема при растворении. Одним из основных положений этой

теории является предположение о различии свободных объемов полимера и растворителя, очень близкое к идее, развиваемой в работах школы Каргина, о различной плотности упаковки молекул полимеров и их гидрированных мономеров.

В первом варианте теории ее авторы использовали решеточную, или ячеистую модель, однако в отличие от авторов других теорий жесткую решетку, неспособную к изменению объема, заменили решеткой из ячеек, объем которых может изменяться под влиянием давления, температуры и состава раствора.

В более поздних работах Пригожина не делается никаких предположений о решетке в растворах и показана возможность применения *принципа соответственных состояний* к жидкостям с цепными молекулами.

Соответственным состоянием веществ называют такое состояние, в котором их свойства выражены в так называемых **приведенных величинах**. Это безразмерные величины, получаемые делением параметра, оценивающего какое-то свойство, на параметр приведения, или нормирующий параметр. Закон соответственных состояний гласит, что зависимость между приведенными величинами выражается единой кривой для всего ряда рассматриваемых веществ. Это означает, что для всех жидкостей можно найти универсальное уравнение состояния, связывающее объем, температуру и давление, выраженные через приведенные величины \tilde{P} , \tilde{T} , \tilde{V} .

Например, для реальных газов параметрами приведения служат критические параметры: приведенная температура ($\tau = T/T_{\text{крит}}$); приведенное давление ($\pi = P/P_{\text{крит}}$); приведенный объем ($\omega = V/V_{\text{крит}}$). Закон состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса значительно лучше выполняется в приведенных величинах.

Для полимеров, как показал Пригожин, в приведенном виде можно получить любую молярную термодинамическую функцию – конфигурационную энергию, объем, конфигурационную энтропию и др., как функции температуры и числа атомов n в цепи [$V(T, n)$; $U(T, n)$; $S(T, n)$ и т.д.]. Приведенная величина не должна зависеть от природы вещества и должна быть функцией только температуры.

Принципиальным является выбор параметров приведения, который в разных теориях осуществляется по-разному. Пригожин при составлении модели учел изменение объема при растворении и рассматривал молекулы растворителя как сферические частицы, а макромолекулы – как связанные между собой сферические сегменты. Внешнее число степеней свободы сферической молекулы равно трем. При образовании такими молекулами цепочек часть внешних колебаний сфер переходит в малоамплитудные колебания внутри цепи, что приводит к уменьшению тепловой энергии, идущей на расширение объема. Кроме того, при связывании звеньев мономеров

ров в цепь их концевые группы, образующие межмолекулярную поверхность, превращаются во внутримолекулярные, что приводит к уменьшению числа внешних контактов цепи, приходящихся на один сегмент, т.е. к уменьшению общей энергии взаимодействия. Эти два обстоятельства и были учтены Пригожиным введением для цепной молекулы внешних степеней свободы $3c^*$ и внешних контактов q^* .

Новая теория Флори, сохраняя все исходные предпосылки теории Пригожина, использует параметры приведения, связанные с известными или легко определяемыми характеристиками исходных компонентов. Это термический коэффициент объемного расширения α_T , изотермический коэффициент сжимаемости β_T и термический коэффициент внутреннего давления γ . Основным параметром приведения является собственный объем сегмента ϑ^* или собственный объем цепной молекулы $V^* = r\vartheta^*$.

Объем 1г полимера V , состоящего из N макромолекул, можно представить как $V = \vartheta Nr$, где ϑ — объем сегмента вместе с приходящимся на 1 сегмент свободным объемом. Тогда приведенный объем $\tilde{\vartheta}$ может быть рассчитан следующим образом:

$$\tilde{\vartheta} = \frac{\vartheta}{\vartheta^*} \quad \text{или} \quad \tilde{\vartheta} = \frac{V}{V^*}.$$

Приведенный объем был введен в уравнение состояния, полученное в новой теории Флори. При этом объем раствора полимера $V_{p-ра}$ экспериментально измеряют с помощью дилатометра или рассчитывают на основании экспериментально измеренных значений плотности. Обычно он не равен значению объема, аддитивно вычисленному из данных по объемам компонентов. Так, для мольных объемов аддитивное значение получают по уравнению:

$$V_{алл} = x_1 V_1 + x_2 V_2.$$

Разность между объемом раствора полимера $V_{p-ра}$ и $V_{алл}$ называется **объемом смешения**:

$$\Delta V_{см} = V_{p-ра} - \sum V_i^0 n_i.$$

При образовании идеального раствора $\Delta V_1 = 0$.

Изменение объема при смешении связано с изменением средних расстояний между молекулами или с изменением свободного объема и обусловлено тремя причинами:

- различием в энергии когезии компонентов;
- различием в размерах молекул смешиваемых компонентов;
- различием в их форме.

Последние два фактора – геометрические. Общее изменение объема равно сумме изменений, вызванных взаимодействием и геометрическими факторами:

$$\Delta V_{\text{см, общ}} = \Delta V_{\text{см, геом}} + \Delta V_{\text{см, вззим}}$$

Знак $\Delta V_{\text{см, вззим}}$ (положительный или отрицательный) зависит от соотношения энергии когезии разнородных и однородных молекул. Если взаимодействие разнородных молекул сильнее однородных, то они в растворе стремятся сблизиться, что приводит к сжатию системы. И наоборот, если разнородные молекулы взаимодействуют друг с другом слабее однородных, они в растворе раздвигаются, что приводит к расширению.

Для растворов полимеров большое значение имеет геометрический фактор. Свободный объем полимера значительно меньше свободного объема низкомолекулярной жидкости. Поэтому полимер, попадая в общий раствор, стремится как бы расшириться, а растворитель – сжаться. Результат зависит от того, насколько сбалансированы эти эффекты. Если стремление к сжатию сильнее, чем к расширению, то при растворении наблюдается сжатие. Если больше выражено стремление к расширению, то $\Delta V_{\text{см, геом}} > 0$.

В чистом виде роль геометрического фактора проявляется в системе полимер – гидрированный мономер, когда энергии контактов полимер – полимер и полимер – растворитель практически одинаковы, т.е. $E_{11} = E_{22} = E_{12}$. В этом случае превалирует фактор сжатия растворителя, и общее изменение объема отрицательное. Если же химическая природа полимера и растворителя различна, начинает играть роль разница в их энергиях когезии. Тогда все зависит от соотношения $\Delta V_{\text{см, вззим}}$ и $\Delta V_{\text{см, геом}}$, и один и тот же полимер в различных жидкостях может растворяться со сжатием или расширением.

Таким образом, изменение объема при растворении полимеров вызвано многими факторами, которые накладываются друг на друга. Однако опыт показывает, что растворение полимера без изменения объема – *редкое исключение*. Следовательно, свободный объем раствора полимера действительно не складывается аддитивно из свободных объемов компонентов, как это предполагалось в ряде теорий. Несмотря на сравнительно малые значения величин $\Delta V_{\text{см}}$, они оказывают влияние на значения всех других термодинамических параметров.

5. Гидродинамические свойства растворов полимеров

Теоретическое истолкование гидродинамических характеристик на языке молекулярной физики возможно лишь с помощью простых моделей, отражающих главные черты строения макромолекул.

Учитывая, что целый ряд свойств растворов полимеров в значительной степени зависит от их концентрации, различают разбавленные, умеренно концентрированные и концентрированные растворы.

Разбавленными называют растворы, в которых макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях, превышающих их собственные геометрические размеры, т.е. не взаимодействуют между собой. Принимая во внимание огромный размер макромолекул полимера, можно предположить, что эта концентрация должна быть очень мала, и она тем меньше, чем больше молекулярная масса полимера.

Некоторые из важнейших методов измерения молекулярных масс полимеров основаны на изучении гидродинамических свойств макромолекул, поскольку именно гидродинамические характеристики, выражающие действие сил трения на частицы при их движении в среде растворителя, очень сильно зависят от размеров и формы, принимаемых макромолекулами в растворе, и, кроме того, они сравнительно легко поддаются измерению, особенно вязкость растворов. Метод вискозиметрии сегодня считается одним из самых простых в аппаратурном оформлении. В то же время он позволяет получить такие важные характеристики макромолекул, как молекулярная масса, размеры, коэффициент набухания макромолекулярного клубка, степень полидисперсности макромолекул и др.

5.1. Вязкость полимерных систем

Вязкость обусловлена взаимодействием молекул жидкости и проявляется при ее течении. Ламинарное течение жидкости описывается законом Ньютона, согласно которому напряжение сдвига σ_τ , вызывающее течение жидкости, пропорционально градиенту скорости течения:

$$\sigma_\tau = \eta \frac{d\vartheta}{dx}, \text{ или } \sigma_\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad (5.1)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, а коэффициент пропорциональности η называется **коэффициентом вязкости** или просто **вязкостью**.

Из уравнения (5.1) следует, что вязкость характеризует сопротивление системы сдвигу, или внутреннее трение жидкости:

$$\eta = \frac{\sigma_{\tau}}{\dot{\gamma}}. \quad (5.2)$$

Таким образом, под вязкостью, или внутренним трением, понимают свойство жидкости сопротивляться взаимному перемещению ее частиц, вызываемому действием приложенной к жидкости силы.

Вязкость можно также рассматривать как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости. В зависимости от природы веществ и температуры вязкость в текучем состоянии (исключая газы и пары) может изменяться от 10^{-2} до 10^{12} Па·с. Вязкость полимеров изменяется от тысяч (для полимеров с относительно низкой молекулярной массой) до 10^{12} Па·с (при температуре стеклования). Даже в разбавленном растворе макромолекула, находясь в ламинарном потоке растворителя, испытывает действие момента сил, который заставляет молекулярный клубок вращаться в потоке, что приводит к дополнительной затрате энергии.

Согласно закону Ньютона, при постоянных температуре и давлении вязкость может не зависеть от условий деформирования. Среды, которые этому подчиняются, называются *ньютоновскими*. К ним относятся многие низкомолекулярные жидкости. При обычных напряжениях и скоростях сдвига у них не обнаруживаются изменения структуры, поскольку эти изменения восстанавливаются тепловым движением так быстро, что внешнее воздействие оказывает пренебрежимо малое влияние на этот процесс.

В то же время могут быть случаи, когда влияние теплового движения на изменение структуры, т.е. на конформации макромолекул и межмолекулярные контакты, оказывается более слабым, чем действие сдвига. В зависимости от соотношения между скоростью сдвига и скоростью релаксационных процессов, обусловленных тепловым движением, вязкость может не зависеть или зависеть от σ_{τ} и $\dot{\gamma}$. В первом случае σ_{τ} пропорционально $\dot{\gamma}$, во втором — напряжение изменяется слабее, чем скорость сдвига, и, следовательно, с увеличением напряжения и скорости сдвига их отношение (вязкость) уменьшается. Вязкость, зависящая от σ_{τ} и $\dot{\gamma}$, называется *эффективной*, а жидкости, у которых σ_{τ} изменяется не пропорционально $\dot{\gamma}$, называются *неньютоновскими* или *аномально-вязкими*. У однофазных полимерных систем эффективная вязкость уменьшается с увеличением напряжения и скорости сдвига.

Следовательно, даже разбавленные растворы полимеров могут вести себя как неньютоновские жидкости. При этом в большинстве случаев удастся получить полную кривую течения, которая имеет S-образную форму (рис. 5.1, кривая а). Начальный участок данной кривой (I) отвечает *наибольшей ньютоновской вязкости* η_0 , поэтому ее называют также *начальной*. По строгому определению она отвечает предельно малому напряжению сдвига, что соответствует вязкости, экстраполированной к $\sigma_{\tau} = 0$, ко-

гда структура полимерных систем отвечает начальному состоянию и еще не изменена деформированием. Для характеристики разбавленных растворов полимеров необходимо располагать значениями наибольшей ньютоновской вязкости. Поэтому если верхний участок кривой течения получить не удастся (рис. 5.1, кривая б), то экстраполируют кривые зависимостей $\lg \eta = f(\dot{\gamma})$ или $\lg \eta = f(\sigma_{\tau})$ к нулевой скорости или к нулевому напряжению сдвига. Часто бывает, что вязкость может сохранять наибольшее начальное значение в довольно широком диапазоне низких значений скоростей сдвига. На основании результатов измерения вязкости пришли к выводу, что в этом случае перестройка структуры в полимерной системе под действием сдвига компенсируется влиянием теплового движения, которое восстанавливает первоначальную структуру.

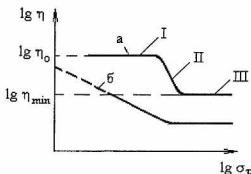


Рис. 5.1. Полная (а) и неполная (б) кривые течения разбавленных растворов полимеров

С другой стороны, иногда удается достигнуть таких значений σ_{τ} и $\dot{\gamma}$, при которых интенсивность внешнего воздействия на структуру полимерной системы намного превосходит влияние теплового движения, и поэтому при дальнейшем увеличении скоростей и напряжений сдвига изменений структуры не происходит. Это отвечает режимам течения с постоянной наименьшей ньютоновской вязкостью η_{\min} (кривая а, участок III). Здесь значения скоростей и напряжений связаны между собой, как и в случае наибольшей ньютоновской вязкости, прямой пропорциональной зависимостью, причем постоянные значения вязкостей удовлетворяют условию $\eta_0 > \eta_{\min}$.

Средний участок кривой течения (кривая а, участок II) называется *структурной ветвью*, так как при переходе от одних значений σ_{τ} и $\dot{\gamma}$ к другим в этом интервале их значений происходит изменение структуры полимера под влиянием сдвига. Это можно легко обнаружить при измерениях вязкости раствора, так как проявляется непропорциональность значе-

ний σ_t и $\dot{\gamma}$. Причем каждая точка на структурной ветви кривой течения соответствует состоянию динамического равновесия между процессами изменения и восстановления структуры.

Увеличение интенсивности деформирования вызывает сдвиг равновесия в сторону более сильного изменения структуры по сравнению с состояниями, при которых $\eta = \eta_0$. Уменьшение этой интенсивности или прекращение деформирования приводит к восстановлению той структуры, которая существует в состоянии покоя. Следовательно, при течении происходят обратимые изменения состояний и структуры полимерных систем. Это явление всегда протекает во времени, иногда значительном, и называется *тиксотропией*.

Уменьшение эффективной вязкости с увеличением напряжения и скорости сдвига может также наблюдаться у двухфазных и многофазных систем (латексы, суспензии). Причем у некоторых двухфазных высококонцентрированных систем увеличение скорости сдвига может приводить к значительному повышению вязкости. Это явление называется *дилатансией*. Оно наблюдается в том случае, когда течение приводит к увеличению числа контактов частиц внутренней фазы, что подобно структурообразованию, и как следствие этого – ведет к повышению вязкости. Поэтому еще в 30-х годах XX века Г. Штаудингер показал, что для описания свойств макромолекул необходимо изучать только предельно разбавленные растворы полимеров, так как в этом случае можно пренебречь взаимодействием макромолекул и считать, что они ведут себя в растворе подобно изолированным частицам.

Вязкость разбавленных систем η обычно характеризуется величиной, называемой *динамической* или *абсолютной вязкостью*, имеющей размерность кг/(м·с) или Па·с (в системе СИ). За единицу динамической вязкости принимают сопротивление, оказываемое жидкостью при относительном перемещении двух ее слоев площадью 1 м², отстоящих друг от друга на расстоянии 1 м, под влиянием внешней силы, равной 1 Н, при скорости перемещения 1 м/с.

$$[\mu] = \left[\frac{P \partial y}{F \partial \omega} \right] = \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}}{\text{с}^2 \cdot \text{м}^2} = \frac{\text{кг}}{\text{с} \cdot \text{м}} = \text{Па} \cdot \text{с}$$

Единицей динамической вязкости в системе СГС является пуаз (П), или сотая его часть – сантипуаз (сП). Соотношение между единицами измерения в системе СИ и СГС:

$$1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} = \frac{1000 \text{ г}}{100 \text{ см} \cdot \text{с}} = 10 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}} = 10 \text{ П} = 10^3 \text{ сП}.$$

Кроме динамической вязкости часто употребляется величина *кинематической вязкости* ν ($\text{м}^2/\text{с}$), которая связана с динамической вязкостью μ соотношением:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}.$$

Единица измерения кинематической вязкости с размерностью $\text{см}^2/\text{сек}$ называется *стоксом* (Ст), а сотая ее часть – *сантисксом* (сСт). Таким образом, 1 Ст представляет собой вязкость жидкости с плотностью 1 г/см^3 , которая при взаимном перемещении со скоростью 1 см/сек двух ее слоев площадью 1 см^2 , находящихся на расстоянии 1 см , оказывает сопротивление, равное 1 дин.

$$1 \text{ Ст} = 1 \text{ см}^2/\text{сек} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{сек}$$

Для характеристики растворов полимеров определяют как *абсолютную*, так и *условную* вязкость. Измерение вязкости жидкостей проводят чаще всего в капиллярных вискозиметрах. Оно основано на использовании уравнения Пуазейля, которое было выведено из закона Ньютона:

$$\eta = \frac{\pi \Delta P R^4}{8LV} \tau, \quad (5.3)$$

где R и L – радиус и длина капилляра, соответственно;
 V – объем шарика, в котором содержится раствор;
 ΔP – разность давлений на концах капилляра;
 τ – время истечения жидкости.

Если жидкость вытекает из капилляра под действием собственного веса, то:

$$\Delta P = \rho g H, \quad (5.4)$$

где g – ускорение свободного падения;
 H – разность уровней жидкости в коленях прибора;
 ρ – плотность жидкости.

Подставляя значение ΔP из уравнения (5.4) в уравнение (5.3), получим:

$$\eta = \frac{\pi g H \rho R^4}{8LV} \tau. \quad (5.5)$$

По мере истечения жидкости вес столба ее изменяется, т.е. величина H является переменной. Поэтому для получения точных данных применяют специально сконструированные вискозиметры, в которых уровень жидкости в капиллярах поддерживается постоянным. При подстановке всех

величин в уравнение (5.5) получают *абсолютное значение коэффициента вязкости* жидкости или раствора.

Если измерения проводят в одном и том же вискозиметре, величины V , L и R остаются постоянными; при этом высота столба жидкости также должна быть постоянной. Тогда

$$\eta = K\rho\tau, \quad (5.6)$$

где величина

$$K = \frac{\pi HR^4 g}{8LV} \quad (5.7)$$

называется *постоянной вискозиметра* и рассчитывается по времени истечения через данный вискозиметр жидкости с известной вязкостью:

$$K = \frac{\eta_0}{\rho_0 \tau_0},$$

где η_0 , τ_0 и ρ_0 – коэффициент вязкости, плотность и время истечения калибровочной жидкости.

При исследовании разбавленных растворов полимеров определяют обычно не абсолютную вязкость, а так называемую *относительную вязкость* раствора, т.е. отношение вязкости раствора к вязкости чистого растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = \eta_{\text{р-р}} / \eta_{\text{р-тель}}. \quad (5.8)$$

Для определения относительной вязкости измеряют время истечения раствора и растворителя в одном и том же вискозиметре, считая, что плотности разбавленного раствора и чистого растворителя равны ($\rho = \rho_0$). Тогда

$$\eta_{\text{отн}} = \tau / \tau_0. \quad (5.9)$$

Определение времени истечения раствора τ и растворителя τ_0 проводят при строго фиксированной температуре, так как вязкость зависит от температуры. При этом следует помнить, что закон Пуазейля справедлив только при ламинарном потоке, для поддержания которого должно соблюдаться определенное соотношение между вязкостью жидкости, радиусом капилляра и скоростью истечения. Рекомендуется подбирать вискозиметры с такими капиллярами, чтобы время истечения в них чистого растворителя составляло не менее 80 – 120 с, а раствора полимера – не более 200 с.

При определении вязкости следует учитывать, что растворы полимеров необходимо приготавливать или хранить при температурах, отличных от тех, при которых измеряется вязкость. При изменении температуры структура раствора изменяется, а следовательно, изменяется вязкость, что

проявляется в разных временах истечения. Чтобы получить точные значения вязкости, необходимо выдерживать растворы в термостате при заданной температуре в течение некоторого определенного времени, требуемого для установления равновесия в растворе, которое в растворах полимеров достигается очень медленно. Истинные значения вязкости – это значения, не изменяющиеся во времени.

Удельной вязкостью раствора называется приращение вязкости, вызванное добавлением к растворителю полимера и отнесенное к вязкости чистого растворителя:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_{р-р} - \eta_{р-тель}}{\eta_{р-тель}} = \eta_{отн} - 1. \quad (5.10)$$

Приведенная вязкость – это отношение удельной вязкости раствора к концентрации:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{c}. \quad (5.11)$$

С увеличением концентрации относительная, удельная и приведенная вязкости даже разбавленных растворов возрастают. Следовательно, эти величины не могут служить характеристикой отдельных изолированных макромолекул, так как на них очень сильно отражаются их гидродинамические взаимодействия. Поэтому для получения гидродинамических характеристик Штаудингер предложил исследовать изменение приведенной вязкости разбавленных растворов полимеров в некотором интервале достаточно низких концентраций ($c < 1$ г/100 мл или 1 г/дл). В результате была получена зависимость (рис. 5.2), которая выражается прямой линией, описываемой уравнением:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = a_1 + a_2 c, \quad (5.12)$$

где a_1 – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат;

a_2 – тангенс угла наклона прямой.

Величина отрезка, отсекаемого на оси ординат при экстраполяции прямой к нулевой концентрации ($c \rightarrow 0$), является предельным значением приведенной вязкости. Эта величина не зависит от концентрации раствора и поэтому может служить характеристикой гидродинамического поведения изолированных макромолекул в разбавленных растворах полимеров. Она получила название *характеристической вязкости* $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right) . \quad (5.13)$$

Подставляя выражение (5.13) в уравнение (5.12), получаем:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + a_2 c . \quad (5.14)$$

Характеристическая вязкость может быть использована в качестве критерия перехода от разбавленного к умеренно концентрированному раствору, поскольку значение $[\eta]$ пропорционально объему макромолекулярного клубка. Так, раствор можно считать разбавленным, если для него $c \ll 1/[\eta]$, т.е. объем раствора, занятый макромолекулами, значительно меньше общего объема раствора. Раствор считают умеренно концентрированным при условии, что $c \approx 1/[\eta]$, и концентрированным – при $c \gg 1/[\eta]$.

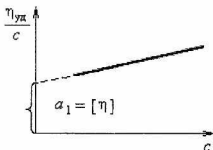


Рис. 5.2. Зависимость приведенной вязкости разбавленного раствора полимера от концентрации

Относительная и удельная вязкости – безразмерные величины, а приведенная и характеристическая вязкости в соответствии с уравнением (5.13) имеют размерности, обратные концентрациям.

Необходимость экстраполировать данные опыта к нулевой концентрации полимера в растворе сохраняется для любых гидродинамических характеристик полимеров. Всего же таких общеупотребительных характеристик три. Это, кроме характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициент поступательного трения f , который получается из константы диффузии (поступательной) D , а также константа вращательной диффузии, измеряемая с помощью динамооптического эффекта (эффекта Максвелла).

В 1951 г. Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) предложил новую терминологию для выражения вязкостей растворов полимеров (табл. 5.1).

Терминология и обозначения в вискозиметрии растворов полимеров

Принятое название	Название, предложенное IUPAC	Обозначение	Определение
Относительная вязкость	Отношение вязкостей	$\eta_{\text{отн}} - 1$	$\frac{t}{t_0}$
Удельная вязкость	—	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{отн}} - 1$
Приведенная вязкость	Число вязкости	$\eta_{\text{пр}}$	$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c}$
Логарифмическая приведенная вязкость	Логарифмическое число вязкости	$\eta_{\text{лог}}$	$\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c}$
Характеристическая вязкость	Предельное число вязкости	$[\eta]$	$\left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \left(\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$

Поскольку в системе обозначений IUPAC концентрация выражается в граммах на 1 мл (г/мл), размерность $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c}$ и $[\eta]$ будет выражаться при этом в миллилитрах на 1 г (мл/г) или дл/г, и, следовательно, числовые значения $[\eta]$ в этой системе в 100 раз больше.

5.2. Механизм течения разбавленных растворов

По имеющимся представлениям, в разбавленном растворе длинная гибкая макромолекула сворачивается в клубок. Существуют две противоположные точки зрения на поведение таких клубков при течении.

Согласно первой точке зрения, клубок рассматривается как образование, через которое свободно проникают молекулы растворителя. Это означает, что движение среды не зависит от движения сегментов или что каждый сегмент испытывает такое трение в окружающей среде, как если бы других сегментов не было.

Вторая точка зрения сводится к тому, что макромолекула, свернутая в клубок, удерживает внутри себя определенное количество растворителя и движется вместе с этим растворителем. Такой клубок представляет собой как бы непроницаемую для остальной массы растворителя сферическую частицу с эффективным радиусом R_c (радиус сферы набухшего клубка).

Такие макромолекулярные клубки могут двигаться относительно молекул растворителя поступательно. Это движение может быть хаотическим

(броуновское движение), направленным (диффузия) или движением в центробежном поле (седиментация). В ламинарном потоке при определенном градиенте скорости различные части макромолекулы передвигаются с различной скоростью в зависимости от того, расположены ли они в зоне быстрого или в зоне сравнительно медленного течения. В результате этого, как уже было отмечено, макромолекула подвергается воздействию пары сил, которая заставляет ее вращаться в потоке.

При вращении макромолекул в потоке и их передвижении происходит трение сегментов макромолекул о молекулы растворителя, что макроскопически проявляется в увеличении вязкости раствора по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Увеличение вязкости, вызванное вращением отдельных макромолекул, оценивается характеристической вязкостью. Снижение вязкости с увеличением напряжения или градиента скорости объясняется разворачиванием молекулярных клубков и их взаимной ориентацией в потоке, которая нарушается тепловым движением. Поэтому степень ориентации зависит от соотношения интенсивности теплового движения и величины приложенного напряжения или градиента скорости. Чем больше градиент скорости, тем меньше роль теплового движения, тем больше ориентация и тем меньше вязкость. Когда макромолекулы полностью ориентированы, вязкость раствора перестает меняться с напряжением сдвига, т.е. наблюдается течение с наименьшей ньютоновской вязкостью.

Таким образом, характеристическая вязкость представляет собой меру потерь энергии на трение изолированных макромолекул о растворитель при их вращении в результате поступательного движения в потоке с градиентом скорости, отличным от нуля. Очевидно, что характеристическая вязкость зависит не только от строения и размеров макромолекул в растворе, но и от природы растворителя и температуры раствора.

5.3. Влияние молекулярной массы полимера на приведенную и характеристическую вязкость

Исследуя вязкость растворов цепных молекул относительно малой длины, молекулярная масса которых была оценена другими химическими методами, Штаудингер нашел, что для линейных полимеров вязкость раствора возрастает по сравнению с вязкостью чистого растворителя пропорционально длине цепи. Применение этого правила к высокополимерам, таким как каучук, привело к тем же величинам молекулярной массы, какие были получены из измерений осмотического давления. Поэтому стремления всех исследователей, изучающих полимеры, были направлены на то, чтобы найти *соотношение вязкости* для данного ряда полимергомологов.

Под *соотношением вязкости* понимают однозначную связь между характеристической вязкостью $[\eta]$ и молекулярной массой полимера M . На рис. 5.3 представлены типичные зависимости приведенной вязкости от

концентрации растворов полимеров, являющихся членами одного поли-
мергомологического ряда. Видно, что с увеличением молекулярной массы
возрастает величина $[\eta]$ и тангенс угла наклона прямой.

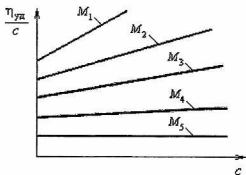


Рис. 5.3. Зависимость приведенной вязкости разбавленных
растворов от концентрации полимеров различной
молекулярной массы ($M_1 > M_2 > M_3 > M_4 > M_5$)

Первоначально зависимость $[\eta]$ от молекулярной массы полимера бы-
ла получена эмпирически и известна как уравнение Марка – Хаувинка –
Куна:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (5.15)$$

где K и α – два эмпирических параметра, характерных для данного полимера
в данном растворителе.

Впоследствии уравнение (5.15) было выведено теоретически. Для то-
го, чтобы подтвердить справедливость этой зависимости и показать, как
отражаются на ней свойства макромолекул (размеры, гибкость), свойства
растворителя, а также полидисперсность полимера, была применена, с од-
ной стороны, статистическая механика макромолекул, а с другой – основ-
ные уравнения гидродинамики для описания процесса обтекания макромо-
лекулы жидкостью.

Теоретическое истолкование гидродинамических характеристик на
языке молекулярной физики возможно лишь с помощью простых моделей,
отражающих главные черты строения макромолекул. Так, если макромо-
лекулы представить в виде плотных обтекаемых шариков, т.е. предполо-
жить, что в разбавленном растворе они движутся подобно непроницаемым
(для растворителя) сплошным невзаимодействующим сферическим части-
цам, то к ним может быть применен закон Эйнштейна, найденный им пу-

тем интегрирования уравнения Навье – Стокса для суспензии из шариков при ламинарном режиме их движения:

$$\frac{\eta_{p-p}}{\eta_{p-тель}} = 1 + 2,5 \varphi_2$$

или

$$\eta_{уд} = 2,5 \varphi_2, \quad (5.16)$$

где φ_2 – объемная доля растворенного вещества;

2,5 – коэффициент, учитывающий гидродинамическое взаимодействие жесткой сферической частицы со средой.

Тогда формулу (5.15) можно записать в виде

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right) = [\eta] = 2,5 \frac{\varphi_2}{c}, \quad (5.17)$$

где c – концентрация растворенного вещества, г/дл.

Однако для частиц, подчиняющихся закону Эйнштейна, величина $\frac{\varphi_2}{c}$ выражается однозначно через плотность растворенного вещества ρ_2 , т.е.

$$\frac{\varphi_2}{c} = \frac{1}{\rho_2} 10^{-2}.$$

Тогда

$$[\eta] = 2,5 \left(\frac{1}{\rho_2} \right). \quad (5.18)$$

Таким образом, уравнение Эйнштейна означает, что характеристическая вязкость раствора сплошных не взаимодействующих частиц (не обязательно сферических, тогда коэффициент пропорциональности будет отличным от 2,5) определяется только плотностью вещества и не зависит от молекулярной массы и размеров частиц. Столь парадоксальное свойство сферических частиц объясняется тем, что масса таких частиц строго пропорциональна их объему. Тогда при увеличении массы число шариков в растворе уменьшится ровно во столько же раз, во сколько возрастают потери энергии за счет трения на одном шарике (при данной концентрации c , так как $c = mN_0$). При этом приведенная вязкость $\eta_{пр}$ постоянна в широком интервале концентраций, поскольку частицы предполагаются не взаимодействующими.

Если бы закон Эйнштейна был справедлив для полимеров, то показатель α в формуле (5.15) равнялся бы нулю. На самом деле подобных полимеров не существует, и только некоторым приближением к ним являются глобулярные белки, предельно разветвленные амилопектин (крахмал) и гликоген, а также некоторые синтетические полимеры, полученные при крайних степенях разветвления. Для этих веществ константа α действительно очень мала (порядка 0,1–0,2), а характеристическая вязкость $[\eta] \approx 0,04$ дл/г независимо от молекулярной массы полимера. Для других полимеров применение закона Эйнштейна требует существенной модификации, поскольку большинство из них ведет себя в растворах отлично от эйнштейновских частиц, и поэтому наблюдается зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера.

Следующая рассматриваемая модель явилась своеобразным антиподом разветвленных пространственно симметричных «круглых» макромолекул. Это жесткие вытянутые молекулы - палочки. Задача о вязком течении суспензии из весьма жестких эллипсоидов-палочек была решена Джефри и Симхой, которые показали, что:

а) частицы стремятся ориентироваться своей длинной осью вдоль осевой линии потока (подобная ориентация ведет к уменьшению сопротивления суспензии);

б) если длина палочек пропорциональна молекулярной массе полимера, то для закона вязкости из чисто гидродинамического расчета получится

$$[\eta] = KM^2, \text{ т.е. } \alpha = 2.$$

Однако учитывая, что макромолекулы-палочки находятся в непрерывном вращательном броуновском движении, что несколько ослабляет зависимость $[\eta]$ от M , Симха ввел поправку в гидродинамический расчет и получил приближенную зависимость вида

$$[\eta] = KM^{1.7}. \quad (5.19)$$

Данное соотношение вязкости было экспериментально подтверждено Доти на полипептидах не очень высокой молекулярной массы, макромолекулы которых представляют собой жесткие правильные спирали с длиной, пропорциональной их молекулярной массе, а также при исследовании вязкости растворов вируса табачной мозаики. Оправдался даже вычисленный Симхой теоретический коэффициент K . И, наконец, соотношение вязкости, близкое к правилу Симхи, было обнаружено для ряда полимеров, цепи которых не столь жестки, как у полипептидов, но все же по конфигурации приближаются к вытянутым палочкам (изогнутый стержень). Так, для растворов амилозы (крахмал) в этилендиаминах, а также ацетата амилозы в хлороформе было получено:

$$[\eta] = KM^{1,5}.$$

Такие макромолекулы называют уже «частично протекаемыми».

Рассмотрим теперь обычную модель макромолекулы – статистический клубок. Для того, чтобы получить закон вязкости для такой модели, необходимо рассмотреть объемные эффекты как изотропное набухание макромолекулярного клубка в растворителе.

Если принять, что эти клубки в первом приближении имеют шарообразную форму, хотя на самом деле это не так, к раствору полимера можно будет применить закон Эйнштейна, считая гидродинамический диаметр клубков равным среднему статистическому диаметру. При этом представим все макромолекулы как рыхлые набухшие клубки, содержащие самого полимера гораздо меньше (всего 0,1 – 1%) по объему, чем пронизывающего макромолекулу растворителя. Тогда при вращении таких клубков в капилляре вискозиметра потери энергии, а значит, и величина $[\eta]$ должны быть гораздо больше, чем в случае непроницаемых эйнштейновских частиц, когда трение происходит лишь на поверхности.

На самом деле растворитель не протекает сквозь полимерный клубок, а только обтекает его как компактную частицу соответствующего радиуса, и тогда трение действительно будет происходить только на его поверхности. К такому заключению пришли после того, как проанализировали поведение гидродинамической модели макроскопического клубка той же плотности, что и макромолекула, в потоке жидкости. При этом представления о «протекаемых» клубках не оправдались и были окончательно отвергнуты.

Следовательно, гибкие, линейные макромолекулы в растворе представляют собой рыхлые клубки, в которых только 2 – 5% объема занято самим полимером, а 95 – 98% – растворителем. Причем такие рыхлые клубки, перемещаясь в потоке, вращаются вместе с включенным в них растворителем. Поэтому при рассмотрении процесса течения их можно только условно принять непроницаемыми для растворителя.

Если растворитель идеален (θ -условия), то макромолекулы не возмущены растворителем, и объемные эффекты отсутствуют. Тогда допускают, что макромолекулярный клубок имеет форму шара радиуса R_e (радиус эквивалентной сферы), который считают равным \bar{R}_g (среднему радиусу инерции). Применяя к таким частицам уравнение Эйнштейна (5.16), под объемной долей растворенного вещества в этом случае понимают не собственный объем макромолекул, а их эффективный объем в растворе вместе с включенным в них растворителем. Тогда удельная вязкость раствора составит

$$\eta_{уд} = 2,5 \frac{\vartheta_2}{V} = 2,5 \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3}{V}, \quad (5.20)$$

где ϑ_2 – объем сферических частиц;
 V – объем раствора;
 R_e – эффективный радиус сферы;
 n – число сферических частиц.

Если разделить число сферических частиц на число Авогадро N_A , то получится число молей полимера:

$$\frac{n}{N_A} = \frac{m_2}{M_2}, \text{ откуда } n = \frac{m_2 N_A}{M_2}.$$

Тогда

$$\eta_{уд} = 2,5 \frac{m_2 N_A}{M_2 V} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3, \quad (5.21)$$

где M_2 – масса 1 моля полимера.

Отношение $\frac{m_2}{V}$ выражает концентрацию полимера в растворе c (в г/мл), поэтому

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = 2,5 \frac{N_A}{M_2} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3. \quad (5.22)$$

Если принять радиус клубка за среднеквадратичное расстояние звена цепи от центра тяжести, можно записать:

$$R_e \approx \bar{R}_g = \sqrt{\frac{\bar{h}_\theta^2}{6}}, \quad (5.23)$$

где \bar{h}_θ^{-2} – средний квадрат расстояния между концами цепи.

При экстраполяции приведенной вязкости к нулевой концентрации с учетом уравнения (5.23) получим (если концентрация выражена в граммах на децилитр):

$$[\eta]_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right) = 2,5 \cdot 10^{-2} \frac{N_A}{M_2} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3 = 4,2 \cdot 10^{21} \frac{\left(\bar{h}_\theta^{-2} \right)^{3/2}}{M_2}$$

или

$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{(\bar{h}_{\theta}^2)^{3/2}}{M}. \quad (5.24)$$

Это формула Флори – Фокса для вязкости раствора полимера в θ -растворителе. Здесь константа Φ – универсальная вискозиметрическая постоянная для всех полимеров и любых растворителей, или постоянная Флори, в первом приближении не зависящая от свойств полимера.

Для модели с фиксированными валентными углами и свободным внутренним вращением

$$\bar{h}_{\theta}^2 = nl^2 \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right),$$

где l – длина звена;
 θ – угол, дополнительный к валентному;
 n – степень полимеризации.

Обозначим через $\lambda = l \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}}$ и выразим \bar{h}_{θ}^2 через M_2 :

$$\bar{h}_{\theta}^2 = n\lambda^2 = \frac{M_2}{M_n} \lambda^2,$$

где M_n – масса одного звена полимера.

Тогда уравнение (5.24) примет вид:

$$[\eta]_{\theta} = 4,2 \cdot 10^{21} \frac{\lambda^3}{M_n^{3/2}} M_2^{1/2} = K M_2^{1/2}.$$

Установлено, что тангенс угла наклона прямой зависимости (5.14) пропорционален квадрату характеристической вязкости. Следовательно,

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c, \quad (5.25)$$

где K' – постоянная, характеризующая взаимодействие макромолекул полимера в данном растворителе.

В хороших растворителях $K' = 0,2 \div 0,3$, в плохих – $K' \geq 0,5$.

Уравнение (5.25), называемое уравнением Хаггинса, является частным случаем более общего уравнения

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] (1 + K' c [\eta] + K_2 c^2 [\eta]^2 + \dots),$$

которое при малых значениях концентрации c переходит в уравнение (5.25). Постоянная K' называется *вискозиметрической константой Хаггинса*.

Большинство полимеров в растворах ведет себя отлично от эйнштейновских частиц, и для них наблюдается зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера. Эта зависимость обусловлена тем, что либо эффективный объем макромолекулярного клубка в растворе растет быстрее, чем его молекулярная масса, либо клубок имеет несферическую форму и частично проницаем для потока растворителя.

Выражая $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$ через молекулярную массу: $\bar{h}_\theta^2 = z b^2 = \frac{M b^2}{M_c}$ (где M_c

— молекулярная масса сегмента) и подставляя это значение в уравнение (5.24), получим:

$$[\eta]_\theta = \Phi \frac{1}{M} \left(\frac{M}{M_c} b^2 \right)^{3/2} = K_\theta M^{1/2}.$$

Данное уравнение связывает характеристическую вязкость с молекулярной массой полимера в θ -условиях. Тогда для раствора полимера в любом растворителе получаем уже известное уравнение Марка — Хаувинка — Куна (5.15):

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M} = \Phi \frac{b^3}{M_c^{3/2}} \alpha^3 M^{1/2} = K M^\alpha.$$

Таким образом, для клубков, обтекаемых растворителем, согласно теории, характеристическая вязкость в идеальных условиях пропорциональна $M^{1/2}$, а для клубков, через которые молекулы растворителя проникают свободно, она пропорциональна M в первой степени. Уравнение Марка — Хаувинка — Куна справедливо для большого числа полимерных веществ и является основным уравнением вискозиметрии разбавленных растворов полимеров.

Установленно, что постоянная $K = 10^{-2} - 10^{-5}$ зависит от температуры и природы полимера и растворителя, а показатель α связан с конформацией макромолекулы в растворе и зависит от всех факторов, влияющих на конформацию цепи. Для очень компактных частиц эйнштейновского типа $\alpha = 0$; для гауссовых клубков в θ -условиях $\alpha = 0,5$; для гибких макромолекул в хороших растворителях $\alpha = 0,6 - 0,8$; для жестких макромолекул,

т.е. протекаемых клубков $\alpha = 1,0 - 1,5$; для палочкообразных частиц $\alpha = 2,0$. Таким образом, в общем случае постоянная α изменяется в пределах: $0 \leq \alpha \leq 2,0$.

Очевидно, что для расчета молекулярной массы полимера по формуле (5.15) необходимо предварительно определить константы K и α . Для этого уравнение Марка – Хаувинка – Куна представляют в логарифмической форме:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M.$$

Молекулярные массы серии узких фракций полимера (не менее пяти) определяют с помощью какого-либо абсолютного метода (осмометрии, светорассеяния, крио- или эбулиоскопии). Затем строят прямолинейную зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$, по которой находят K и α .

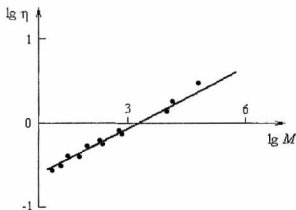


Рис. 5.4. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$

В θ -растворителе размеры полимерного клубка, как уже отмечалось, (см. разд. 4.2.5) определяются только химическим строением и степенью полимеризации макромолекулы; в хорошем растворителе – как природой полимера, так и качеством растворителя. Отношение размеров макромолекулы в хорошем растворителе к ее размерам в θ -растворителе называется коэффициентом набухания макромолекулы α :

$$\alpha = \frac{(h^2)^{1/2}}{(h_\theta^2)^{1/2}}. \quad (5.26)$$

Коэффициент набухания α зависит от температуры. Для системы с ВКТР эта зависимость выражается уравнением:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2 C_m \Psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2}, \quad (5.27)$$

где C_m — коэффициент пропорциональности, не зависящий от молекулярной массы полимера и температуры.

Из последнего уравнения следует, что размер реального клубка возрастает с увеличением молекулярной массы полимера, и в разбавленных растворах на него значительное влияние оказывает энтропия смешения (член Ψ_1). Кроме того, очевидно, что для систем с ВКТР α является возрастающей функцией температуры и при $T > \theta$ (в хорошем растворителе) $\alpha > 1$, т.е. реальный клубок в α раз больше идеального. Поэтому расхождение теории с опытом можно объяснить объемным эффектом (рис. 4.7, разд. 4.2.5). Отсюда

$$[\eta] = K \alpha^3 M^{1/2}. \quad (5.28)$$

При температуре Флори ($T = \theta$) член $\alpha^5 - \alpha^3 = 0$, что возможно только при $\alpha = 1$. Следовательно, в θ -растворителе макромолекула имеет невозмущенные размеры. При $T < \theta$ и $\alpha < 1$, т.е. в плохом растворителе, макромолекула находится в более компактном состоянии по сравнению с ее состоянием в θ -растворителе, и характеристическая вязкость, согласно уравнению (5.18), практически не зависит от молекулярной массы. Коэффициент α зависит также от молекулярной массы полимера: при $\alpha > 1$ $\alpha \sim M^{0.1}$.

5.4. Влияние качества растворителя на характеристическую вязкость

Характеристическая вязкость зависит от качества растворителя, т.е. от его термодинамического сродства к полимеру. Впервые на это обратили внимание Элфи и Марк. Макромолекулярный клубок в различных растворителях набухает по-разному. Чем лучше качество растворителя, тем сильнее взаимодействие полимер — растворитель, и больше растворителя оказывается внутри полимерного клубка по достижении равновесия. В результате отталкивание между сегментами макромолекулы как бы оказывается выше. Следовательно, улучшение качества растворителя приводит к увеличению размеров макромолекулярного клубка, т.е. к его дополнительному набуханию. Чем большее гидродинамическое сопротивление он оказывает потоку, тем больше $[\eta]$. Поэтому обычно размеры молекул изучают в θ -растворителях, когда они не возмущены растворителем и оцениваются величиной среднеквадратичного расстояния $\left(\overline{h_0^2}\right)^{1/2}$. Зависимость та-

кого типа отражена в уравнении (5.24), где величина константы $\Phi = 4,2 \cdot 10^{21}$ первоначально была рассчитана теоретически с помощью весьма грубой модели (эйнштейновской). Поэтому сам вывод об универсальном значении константы Φ был подвергнут тщательной проверке для узких фракций ряда полимеров. Более точное в математическом смысле решение задачи получено из гидродинамической теории обтекания макромолекулы, развитой Керквудом и Райзманом. Смысл этой теории состоит в том, что макромолекула считается уже не твердым шариком, как предполагалось ранее, а клубком, образованным цепочкой шарообразных сегментов. Подобная модель ближе к действительности и легче всего позволяет применить статистическую механику молекулярной цепи к решению гидродинамической задачи. Для обтекания каждого звена был принят закон Стокса, согласно которому трение жидкости выражается коэффициентом $f = 6\pi\eta r$, где r — радиус звена. Как показали расчеты, при достаточно больших молекулярных массах полимеров величина коэффициента трения отдельного звена перестает влиять на численное значение результата. Для статистического клубка применяли гауссово распределение звеньев около центра тяжести клубка с учетом, что плотность клубка (число звеньев в единице объема) больше всего в центре и резко снижается к его периферии. Для идеального растворителя одним из геометрических параметров клубка, как известно, является радиус инерции:

$$\bar{R}_g^2 = \frac{1}{6} \bar{h}^2 = \frac{1}{6} n \lambda^2.$$

Тогда для неидеального растворителя, в котором макромолекула набухает, расширяясь изотропно в α раз, параметр гауссова распределения звеньев вокруг ее центра будет определяться соотношением:

$$\bar{R}_g^2 = \frac{1}{6} n \lambda^2 \alpha^2.$$

Поскольку периферия клубка рыхлая, отдельные звенья удалены друг от друга и обтекаются как изолированные шарики. Однако в средней плотной части клубка имеет место гидродинамическое взаимодействие звеньев, которое сводится к тому, что сквозь эти более плотные области макромолекулы жидкость вообще не будет протекать. В результате внутренняя часть макромолекулы будет вести себя как непроницаемый для жидкости шарик (клубок), находящийся в градиенте скорости и вращающийся с некоторой угловой скоростью ω , которую можно легко выразить через градиент скорости $\dot{\gamma}$ и эффективный радиус непроницаемой части клубка R_e : $\omega = \dot{\gamma} R_e$. Так, на основании теории Керквуда — Райзмана, в предположении

гауссовой цепочки Флори и Фокс вывели для идеальных условий уравнение (5.24).

Для большинства изученных систем в зависимости от того, в каких единицах была выражена величина $[\eta]$ (мл/г или дл/г), рассчитанная величина Φ была соответственно равна $2,84 \cdot 10^{21}$ или $2,84 \cdot 10^{23}$, что уже ближе к экспериментальному значению. Формула Флори – Фокса представляет собой одну из важных закономерностей физики макромолекул. Обычно ее используют для определения невозмущенных размеров макромолекул $\left(h_0^2\right)^{1/2}$, по которым можно рассчитать величину статистического сегмента макромолекулы:

$$b = \frac{\bar{h}_0^2}{nl \sin \alpha_B / 2}, \quad (5.29)$$

где α_B – валентный угол.

Принимая, что формула Флори – Фокса справедлива также для раствора полимера в хорошем растворителе, когда макромолекулярный клубок дополнительно набухает и его размер становится в α раз больше, и подставляя значение $\left(h_0^2\right)^{1/2}$ из уравнения (5.26) в уравнение (5.24), получим:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 \left(h_0^2\right)^{3/2}}{M}.$$

Сопоставляя данное уравнение с уравнением (5.24) и пренебрегая зависимостью Φ от качества растворителя, что не вполне справедливо, можно оценить коэффициент набухания макромолекулы:

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_0} \right)^{1/3}. \quad (5.30)$$

Экспериментально было показано, что для гибкоцепных полимеров наблюдается корреляция между значениями $[\eta]$, измеренными для одного и того же полимера в различных растворителях, и значениями вторых вириальных коэффициентов: чем больше A_2 , тем больше $[\eta]$. Менее хорошая корреляция наблюдается для полимеров с повышенной жесткостью цепи. Но поскольку $[\eta]$ значительно проще экспериментально определить,

чем A_2 , то качество растворителя часто оценивают величиной $[\eta]$, полагая, что чем больше $[\eta]$, тем лучше качество растворителя.

Кригбаум предложил полуэмпирическое уравнение, связывающее второй вириальный коэффициент A_2 с $[\eta]$:

$$[\eta] = [\eta]_0 + 0,5 A_2 M, \quad (5.31)$$

где $[\eta]_0$ – характеристическая вязкость, измеренная в θ -растворителе.

Из уравнения (5.31) видно, что чем больше A_2 , тем больше $[\eta]$.

Часто ухудшение качества растворителя достигается не подбором индивидуальных жидкостей, а добавлением к хорошему растворителю плохого. Чем больше содержание плохого растворителя в бинарной смеси жидкостей, тем хуже растворитель, тем более сжат должен быть клубок, тем меньше $[\eta]$, что и было обнаружено для целого ряда систем. Однако Коломбо и Марком было показано, что для многих систем наблюдается экстремальная зависимость $[\eta]$ от состава бинарной смеси: с увеличением количества добавленного нерастворителя $[\eta]$ изменяется по кривой с максимумом. В последние годы были также получены кривые с минимумом. Это происходит потому, что первые порции добавленного осадителя могут, например, улучшить качество растворяющей смеси, которое при дальнейшем его добавлении ухудшается, и наоборот.

Аддитивное значение характеристической вязкости рассчитывается по уравнению

$$[\eta]_{\text{адд}} = [\eta]_1 \varphi_1 + [\eta]_2 \varphi_2, \quad (5.32)$$

где $[\eta]_1$ и $[\eta]_2$ – характеристические вязкости, измеренные в растворах полимера в индивидуальных жидкостях;

φ_1 и φ_2 – объемные доли этих жидкостей в бинарной смеси.

Разность между измеренными значениями $\Delta[\eta]$ и аддитивными может быть положительной и отрицательной. Такой характер изменения характеристической вязкости $[\eta]$ связан с двумя факторами: с взаимодействием жидкостей друг с другом и с преимущественной или избирательной адсорбцией одной из них на полимере.

Если жидкости плохо взаимодействуют друг с другом, т.е. наблюдаются положительные отклонения от идеальности ($\Delta G_{\text{см}} > \Delta G_{\text{см,ид}}$), они хорошо взаимодействуют с полимером, клубок в такой смеси набухает лучше, и $[\eta] > [\eta]_{\text{адд}}$. Наоборот, если жидкости хорошо взаимодействуют друг с другом, т.е. наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности ($\Delta G_{\text{см}} < \Delta G_{\text{см,ид}}$), то их смесь плохо взаимодействует с полимером, клубок набухает слабо, $[\eta] < [\eta]_{\text{адд}}$.

Значения $\Delta[\eta]$, рассчитанные теоретически, могут в сотни раз отличаться от экспериментальных. Это означает, что нельзя пренебрегать избирательной адсорбцией, которая может играть очень большую роль. Например, метанол является очень плохим растворителем ацетата целлюлозы. Однако если добавить небольшое количество метанола к раствору ацетата целлюлозы в ацетоне, то величина A_2 возрастает. Это объясняется адсорбцией молекул метанола на группах ОН полимера и сопровождается возрастанием $[\eta]$. Дальнейшее добавление метанола приводит к ухудшению качества растворителя, $[\eta]$ уменьшается.

5.5. Влияние температуры на характеристическую вязкость

Характеристическая вязкость может как возрастать, так и уменьшаться с увеличением температуры. Это находится в прямой связи с температурным коэффициентом термодинамического сродства растворителя к полимеру, в частности с температурным коэффициентом второго вириального коэффициента, что схематически показано на рис. 5.5.

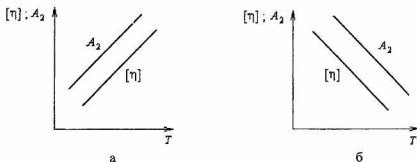


Рис. 5.5. Температурная зависимость $[\eta]$ и A_2 для системы с ВКТР (а) и с НКТР (б)

Если термодинамическое сродство улучшается при повышении температуры (A_2 возрастает), то макромолекулярный клубок разбухает больше, и $[\eta]$ с повышением температуры увеличивается. Это характерно для систем с ВКТР (рис. 5.5, а). В системах с НКТР с повышением температуры качество растворителя ухудшается (A_2 уменьшается), клубок разбухает меньше, и характеристическая вязкость раствора полимера $[\eta]$ уменьшается (рис. 5.5, б). Если же A_2 с температурой изменяется экстремально, т.е. система обладает ВКТР и НКТР, то клубок сжимается и при повышении, и при понижении температуры. В этом случае вязкость $[\eta]$ изменяется с температурой экстремально.

6. Концентрированные растворы полимеров

Концентрированными принято называть растворы, в которых молекулы растворенного вещества взаимодействуют друг с другом. В растворах полимеров это взаимодействие приводит к резкому увеличению вязкости по сравнению с вязкостью чистого растворителя, поэтому Ферри предложил относить к концентрированным такие растворы полимеров, относительная вязкость которых более 100. Нижний предел концентрации полимера в них может колебаться от доли процента для длинных жестких цепей до 10% для гибких полимеров низкой молекулярной массы. Верхним пределом является неразбавленный полимер. Концентрированные растворы, как было отмечено выше, условно подразделяют на умеренно концентрированные и высококонцентрированные. К последним также можно отнести пластифицированные системы.

Под *умеренно концентрированными* растворами понимают растворы, в которых содержание полимера является достаточным для установления одинаковой концентрации звеньев во всем объеме раствора. Положение граничной области между разбавленным и умеренно концентрированным зависит от степени полимеризации макромолекул и от природы полимера и растворителя. Для систем, с которыми чаще всего приходится иметь дело на практике, такое состояние достигается уже при концентрациях раствора, не превышающих единиц процентов (1–5% масс.).

Чем выше молекулярная масса полимера и, соответственно, больше вязкость раствора, тем ниже граница, когда раствор следует считать высококонцентрированным. Объемная доля полимера в таких растворах составляет примерно 0,3 и более. К последним также можно отнести пластифицированные системы.

При такой концентрации полимера в растворе среднее расстояние между макромолекулами значительно меньше по сравнению с истинными растворами и поэтому выше будет вероятность образования лабильных ассоциатов, состав которых непрерывно изменяется. Размеры ассоциатов, как и продолжительность их жизни, зависят от температуры, концентрации раствора, строения полимера и растворителя. Так, при повышении температуры увеличивается сегментальная подвижность макромолекул, что способствует распаду ассоциатов; повышение концентрации и снижение температуры раствора, наоборот, приводят к увеличению размеров и продолжительности существования ассоциатов.

В определенных условиях (например, при высокой молекулярной массе или концентрации, низкой температуре, в отсутствии перемешивания) возможно взаимодействие между различными ассоциатами или соединение их между собой «проходными» макромолекулами, входящими одновременно в состав разных ассоциатов. В этом случае в концентрированном растворе образуется пространственная флуктуационная сетка из

взаимосвязанных, более или менее плотно упакованных агрегатов, или ассоциатов макромолекул. Например, концентрированные растворы ацетатов целлюлозы (АЦ) представляют собой трехмерную сетку, в ячейках которой находится растворитель. Тип растворителя определяет структуру и густоту сетки. Чем больше концентрация раствора полимера, тем прочнее соединяются макромолекулы между собой и тем затруднительнее их перемещение относительно друг друга.

Появление пространственной сетки в концентрированных растворах приводит к аномально высокой вязкости, которая к тому же растет очень быстро даже при незначительных увеличениях концентрации. Такие растворы не подчиняются законам Ньютона и Пуазейля, так как вязкость их изменяется во времени, зависит от «предыстории» раствора и механических воздействий (тиксотропия); зависимость вязкости от температуры носит аномальный характер (гистерезис).

Отклонение от закона Ньютона выражается в том, что с ростом напряжения вязкость уменьшается, т.е. не соблюдается прямолинейная зависимость вида $\sigma_T = \eta \dot{\gamma}$, а отклонение от закона Пуазейля — в том, что количество концентрированного раствора, вытекающего из капилляра, увеличивается не пропорционально приложенному давлению, а быстрее. Эти аномалии могут быть объяснены тем, что образовавшиеся сетчатые структуры оказывают большое сопротивление движению жидкости.

При деформировании таких структур могут происходить два процесса: разрушение флуктуационной сетки и агрегатов и разворачивание макромолекулярных клубков, обуславливающее высокоэластическую деформацию. Если энергия приложенного механического поля соизмерима с энергией теплового движения или скорость деформирования мала, то изменения в структуре также малы, и они восстанавливаются тепловым движением. Поэтому структура раствора до и после течения практически одинакова. В этом смысле обычно говорят, что *наибольшая ньютоновская вязкость* $\eta_{нб}$, измеренная при малых σ_T и $\dot{\gamma}$, отражает течение раствора с неизменной структурой. Чем структура прочнее и упорядоченнее, тем больше $\eta_{нб}$. Поэтому важно знать, как влияют на величину $\eta_{нб}$ различные факторы.

При дальнейшем повышении давления или напряжения сетчатые структуры постепенно разрушаются, что приводит к уменьшению вязкости и увеличению скорости жидкого потока. Кроме того, макромолекулы при этом разворачиваются в направлении течения жидкости, что также снижает сопротивление их движению. Несомненно, большое значение здесь имеет гибкость макромолекул и связанные с ней процессы релаксации.

Интерес к реологическим свойствам концентрированных растворов полимеров прежде всего связан с задачами, стоящими в области технологии переработки полимеров, многие из которых перерабатываются через

растворы. Изучение вязкоупругих свойств растворов полимеров высокой концентрации может дать ценную информацию об их структуре.

6.1. Наибольшая ньютоновская вязкость концентрированных растворов

Влияние концентрации. Вязкость растворов гибкоцепных полимеров, находящихся в условиях опыта в высокоэластическом состоянии, можно измерить во всей области концентраций: от значений порядка сотых долей пуаза (вязкость чистого растворителя) до 10^{13} пуаз – вязкости чистого полимера (рис. 6.1 и 6.2). Измерение этих величин является нелегкой экспериментальной задачей и требует использования серии приборов (ротационный вискозиметр, сдвиговой пластометр, криостат и др.), каждый из которых позволяет проводить измерения только в определенном диапазоне значений вязкости.

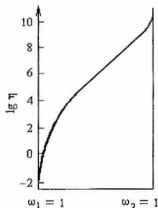


Рис. 6.1. Зависимость логарифма вязкости от состава для раствора полиизобутилен – толуол (при 20°C)

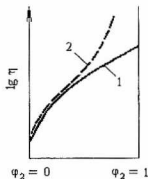


Рис. 6.2. Концентрационная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов эластичных полимеров (1) и растворов стеклообразных полимеров (2)

Вязкость растворов стеклообразных полимеров в области очень высоких концентраций резко возрастает с концентрацией вследствие приближения системы полимер – растворитель к стеклообразному состоянию. Поэтому удается провести измерения только до объемной доли полимера ϕ_2 , примерно равной 0,8. При достаточно высоких концентрациях вязкость полимерного раствора пропорциональна ϕ_2^5 и даже ϕ_2^{11} и ϕ_2^{17} . Очень резко возрастает и относительная вязкость раствора $\eta_{\text{отн}}$. Поэтому уравнение Хаггинса (5.25) неприменимо даже к умеренно концентрированным

растворам полимеров, и концентрационная зависимость вязкости в этом случае описывается уравнением Мартина (6.1). Однако и это уравнение справедливо только до концентраций порядка 10 – 20% масс.:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] \exp(K_M [\eta] c), \quad (6.1)$$

где c – концентрация раствора; K_M – постоянная Мартина.

Поведение растворов полимеров в широкой области концентраций было рассмотрено с позиций различных теорий, которые условно можно разделить на две группы: теории, основанные на представлении о существовании в растворе во всей области концентраций молекулярных клубков, ведущих себя как самостоятельные единицы (подход с позиций разбавленных растворов), и теории, основанные на представлении о флуктуационной сетке и свободном объеме (подход со стороны расплавов).

Уравнения, основанные на представлениях первого типа, оправдываются только для растворов гибкоцепных полимеров при сравнительно низких концентрациях. Причем для многих систем полимер – растворитель было показано хорошее совпадение с опытом, особенно для растворов, в которых $\phi_2 < 0,5$. Уравнения, основанные на допущении об аддитивности свободных объемов, лучше описывают концентрационную зависимость вязкости растворов полимеров, но лучшее совпадение теории с опытом для ряда систем наблюдается только при температурах выше температуры стеклования растворенного полимера. Поэтому для растворов полистирола при комнатных температурах и для раствора полиметилметакрилата при 60°C наблюдаются существенные расхождения теории с опытом.

Влияние молекулярной массы полимера. Для перемещения молекулярной массы всей макромолекулы необходимо кооперативное перемещение многих сегментов. Это значит, что сопротивление, оказываемое макромолекулой в потоке, должно зависеть от ее молекулярной массы. Действительно, с увеличением молекулярной массы вязкость полимера очень сильно возрастает. На основании многочисленных исследований была получена общая для многих полимеров зависимость вязкости концентрированных растворов полимеров от их молекулярной массы, которая в двойных логарифмических координатах может быть представлена двумя пересекающимися прямыми (рис. 6.3). Значение молекулярной массы, отвечающей точке пересечения этих прямых, получило название *критической молекулярной массы* $M_{крит.}$, а соответствующая ей степень полимеризации – *критической степени полимеризации* $P_{крит.}$. Величины $M_{крит.}$ и $P_{крит.}$ практически не зависят от температуры. Тангенс угла наклона при $P > P_{крит.}$ во всех случаях равен 3,4.

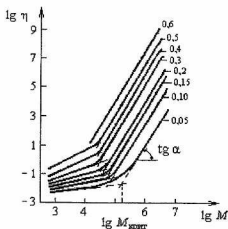


Рис. 6.3. Зависимость логарифма вязкости растворов полиизобутилена от логарифма молекулярной массы (цифры у кривых – концентрации раствора в об. долях)

У линейных неполярных и слабополярных полимеров $M_{\text{крит}}$ изменяется в диапазоне от 4000 до 40000. Опытным путем были установлены зависимости начальной вязкости от молекулярной массы:

$$\eta_0 = k_1 M^{3.5} \quad \text{при } M > M_{\text{крит}}, \quad (6.2)$$

$$\eta_0 = k_2 M \quad \text{при } M < M_{\text{крит}}. \quad (6.3)$$

Здесь величины молекулярных масс могут быть приняты равными их среднемассовым значениям (\bar{M}_w); k_1 и k_2 – постоянные.

Из уравнений (6.2) и (6.3) следует, что при средней молекулярной массе, превосходящей критическую, наибольшая ньютоновская вязкость очень сильно возрастает с увеличением \bar{M}_w . Это объясняется тем, что в полимерной системе в этом случае в результате контактов между макромолекулами или их агрегатами образуется устойчивая пространственная флуктуационная сетка.

Согласно теоретическим представлениям Бикки, при уменьшении концентрации раствора точки пересечения прямых смещаются в область больших значений $P_{\text{крит}}$. Однако произведение критической степени полимеризации на концентрацию раствора $P_{\text{крит}} c$ остается примерно постоянным и зависит только от природы растворенного полимера: чем жестче цепь полимера, тем меньше значение $P_{\text{крит}} c$. Например, для растворов полиизобутилена оно равно 180, а для растворов поливинилового спирта –

80. С ростом температуры произведение $R_{\text{крит}}$ с незначительно увеличивается. Учитывая, что $R_{\text{крит}}$ (или $M_{\text{крит}}$) – это степень полимеризации, при которой в растворе начинает образовываться флуктуационная сетка, из данных рис. 6.3 и постоянства значений произведения $R_{\text{крит}}$ с следует, что флуктуационная сетка образуется при тем меньших концентрациях, чем больше молекулярная масса полимера.

Влияние качества растворителя. Вязкость раствора полимера определяется не только объемной долей полимера, но и природой растворителя. При этом большую роль играет вязкость последнего и его термодинамическое сродство к полимеру, т.е. его качество. Так, если два растворителя, близких по качеству к данному полимеру, отличаются по вязкости, то вязкость раствора в более вязком растворителе всегда больше, чем в менее вязком. Однако это различие сравнительно невелико по сравнению с различием в качестве растворителя, которое может привести к очень большому различию в вязкости раствора. При этом качество растворителя проявляется в тем большей степени, чем жестче цепь и больше межцепное взаимодействие.

Например, вязкость растворов очень гибкоцепного полимера – полидиметилсилоксана (ПДМС) – с ухудшением качества растворителя снижается практически во всей области концентраций, т.е. наблюдается такая же закономерность, что и для характеристической вязкости. При добавлении плохого растворителя вязкость растворов полиизобутилена (ПИБ) и полистирола (ПС) снижается только при концентрации растворов $\phi_2 < 0,15$. Вязкость более концентрированных растворов ПИБ от качества растворителя не зависит, а вязкость растворов ПС с ухудшением качества растворителя возрастает в тем большей степени, чем выше концентрация раствора. Вязкость раствора более жесткоцепного и полярного полимера – ацетата целлюлозы – возрастает с ухудшением качества растворителя практически во всей области концентраций, начиная с очень больших разбавлений.

Снижение вязкости с ухудшением качества растворителя объясняют сжатием макромолекулярных клубков. Но повышение вязкости с ухудшением качества растворителя этим объяснить нельзя. Это связано с влиянием растворителя на степень разрушения надмолекулярных структур самих полимеров. Очевидно, чем лучше в термодинамическом смысле растворитель, тем больше он способен разрыхлить имеющиеся в полимере надмолекулярные структуры, и поэтому флуктуационная сетка в растворе не очень плотная (более рыхлая). Плохой растворитель может проникать только между некоторыми менее прочными структурными областями полимера, а более прочные области остаются неразрушенными. Поэтому флуктуационная сетка раствора оказывается более плотной, и это приводит к повышенным значениям вязкости.

Таким образом, ухудшение качества растворителя может оказывать влияние на конформацию макромолекул и на степень их агрегирования.

Первое приводит к снижению вязкости, второе – к ее повышению. Если эти эффекты скомпенсированы, то вязкость раствора полимера может не зависеть от качества растворителя. Этот случай, по-видимому, наблюдается для концентрированных растворов ПИБ, вязкость которых не зависит от качества растворителя.

Эти данные отчетливо показывают, что закономерности, наблюдающиеся для разбавленных растворов, следует переносить на концентрированные с большой осторожностью. Это совершенно недопустимо, когда мы имеем дело с растворами умеренно жестких или жесткоцепных полимеров. В этом случае закономерности, наблюдаемые для разбавленных и концентрированных растворов, прямо противоположны: характеристическая вязкость с ухудшением качества растворителя снижается, а относительная вязкость концентрированных и даже умеренно концентрированных растворов повышается. Поэтому вязкость концентрированных растворов таких полимеров в плохих растворителях всегда больше, чем в хороших, и различие между ними может достигать трех-четырех десятичных порядков. Так, вязкость эквиконцентрированных растворов ПС в плохом растворителе – декалине – больше, чем в хорошем, в 100 – 1000 раз (рис. 6.4), а вязкость растворов АЦ в плохом растворителе больше, чем в хорошем, в 10000 раз!

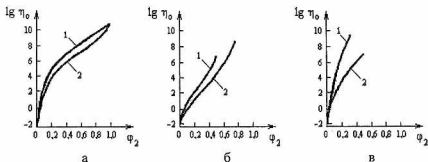


Рис. 6.4. Зависимость $\lg \eta_0$ от объемной доли полимера для растворов ПИБ (а), ПС (б), АЦ (в) в плохих (1) и хороших (2) растворителях

Отсюда следует, что даже очень малые добавки хороших растворителей к растворам полимеров в плохих растворителях могут снизить вязкость в десятки раз.

Влияние температуры. Абсолютные значения ньютоновской вязкости растворов полимеров с повышением температуры уменьшаются, т.е. наблюдается та же картина, что и у низкомолекулярных жидкостей, что обычно связывают с изменением структуры жидкости, происходящим под влиянием теплового движения.

В отличие от чистых жидкостей в растворах действуют два фактора: увеличение интенсивности теплового движения и изменение качества растворителя с температурой. Первый фактор всегда должен приводить к снижению вязкости растворов с повышением температуры, а качество растворителя с температурой изменяется по-разному (см. раздел 2.3).

Улучшение качества растворителя с повышением температуры способствует разрушению структуры раствора и, следовательно, действует в том же направлении, что и тепловое движение. Поэтому вязкость с повышением температуры достаточно резко уменьшается. Это наблюдается для растворов полимеров в плохих при комнатных температурах растворителях, которые становятся более хорошими при нагревании (рис. 6.5, кривая 2).

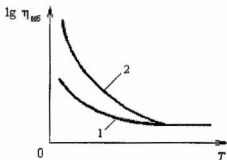


Рис. 6.5. Зависимость $\eta_{\text{вс}}$ от температуры для растворов полимеров в хороших (1) и плохих (2) растворителях

Если качество растворителя с повышением температуры ухудшается, то при нагревании, наоборот, структура не разрушается, а возникает, и это ослабляет действие теплового движения. Поэтому во втором случае вязкость раствора должна с температурой меняться менее резко, чем в первом, что и наблюдается (рис. 6.5, кривая 1). Если, например, при комнатной температуре вязкость раствора полимера в плохом растворителе была во много раз больше, чем в хорошем, то при повышенной температуре эти же растворы могут обладать одинаковой вязкостью, т.е. при повышении температуры разница в вязкости растворов в плохих и хороших растворителях нивелируется.

Следовательно, рассматривая влияние температуры на вязкость концентрированных растворов полимеров, следует помнить, что она зависит от изменения качества растворителя с температурой. Поэтому в определенных областях температур, характерных для каждого полимера, интенсивное структурообразование может привести к повышению вязкости с возрастанием температуры.

6.2. Аномалия вязкости

Структурные изменения, происходящие в концентрированных растворах полимеров при больших напряжениях и скоростях сдвига, могут быть очень велики и не восстанавливаются под действием теплового движения. Вязкость раствора при этом сильно изменяется и является функцией напряжения и скорости сдвига, то есть наблюдается аномалия вязкости.

Изменения, происходящие в структуре раствора, выражаются в разрушении имеющейся сетки и в возникновении новых структурных образований, обусловленных распрямлением макромолекул и их взаимной ориентацией. В зависимости от соотношения этих процессов вязкость раствора с увеличением напряжения сдвига может уменьшаться, увеличиваться или оставаться неизменной. Это зависит от концентрации раствора, температуры, качества растворителя, природы цепи полимера, молекулярно-массового распределения, режима деформирования.

Для разбавленных растворов всех полимеров, как правило, наблюдаются полные кривые течения. Эффективная вязкость в этом случае объясняется ориентацией макромолекул в потоке, и достигнутые значения *наименьшей ньютоновской вязкости* связывают с предельно ориентированными цепями (см. раздел 5.1).

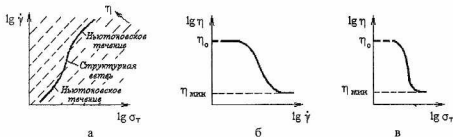


Рис. 6.6. Различные способы графического изображения вязкостных свойств неньютоновских жидкостей

Типичная кривая течения неньютоновской — аномально-вязкой жидкости показана на рис. 6.6, а; она имеет S-образную форму. При достаточно низких и высоких значениях скоростей и напряжений эти величины связаны между собой прямой пропорциональной зависимостью, что соответствует *наибольшей и наименьшей ньютоновским вязкостям* (η_0 и η_{\min}), причем постоянные значения вязкостей удовлетворяют условно $\eta_0 > \eta_{\min}$. В зависимости от природы полимерной системы и температуры соотношение η_0 / η_{\min} может изменяться от значений, близких к единице, до нескольких десятичных порядков.

Наряду с кривыми течения часто пользуются вязкостно-скоростными кривыми, которые показывают, как изменяется отношение $\sigma_T / \dot{\gamma}$ в зависимости от скорости сдвига. Типичный вид вязкостно-скоростной кривой неньютоновской жидкости показан на рис. 6.6, б.

Возможен также третий вид графиков, описывающих режимы установившегося течения аномально-вязких сред, когда рассматривается зависимость η от σ_T (рис. 6.6, в). Кривые этой зависимости отличаются большей крутизной по сравнению с вязкостно-скоростными.

Как и в случае разбавленных растворов полимеров полными называют кривые, состоящие из трех участков, характеризующих установившееся течение аномально-вязких сред. Их удается получить при изучении концентрированных растворов полимеров, в которых макромолекулы не проявляют высокой кинетической гибкости. Надежнее всего обычно регистрируется нижняя часть кривой течения, близкая к области наибольшей ньютоновской вязкости.

Измерения вязкости при больших скоростях и напряжениях сдвига связаны с рядом трудностей. Первая из них определяется тем, что в этих условиях деформирования макромолекулы не успевают перемещаться в пространстве друг относительно друга. У них сохраняется способность только к быстрым изменениям конформаций. В таких условиях линейный полимер переходит в высокоэластическое состояние – ведет себя как квазисшитая система, деформируемость которой ограничена. Это приводит к тому, что при высоких напряжениях совершаются разрывы сплошности и течение сменяется скольжением полимера относительно твердой стенки, с которой он соприкасается. Таким образом, нарушается ламинарное (послойное) течение и адгезия полимерной системы к стенке, относительно которой он движется, т.е. нарушаются основные условия, необходимые для измерения вязкости.

Другая трудность – тепловыделение в потоке жидкости в результате внутреннего трения, нарушающего изотермичность потока. Интенсивность тепловыделения определяется мощностью трения (величиной работы сил трения в единицу времени), поэтому рассчитывается как произведение деформации сдвига на напряжение сдвига, т.е. $\dot{\gamma}\sigma_T$. Тогда на основании уравнения (5.1) для величины мощности внутреннего трения получается выражение $\eta\dot{\gamma}^2$. Следовательно, при внутреннем трении тепловыделение в полимерах очень быстро повышается со скоростью сдвига и с возрастанием вязкости, которая, в свою очередь, растет с увеличением молекулярной массы или концентрации раствора. Учитывая вышеизложенное, можно понять, почему в сдвиговом режиме деформирования большей частью наблюдается уменьшение вязкости растворов полимеров с увеличением напряжения сдвига (рис. 6.7).

Вид кривых течения более концентрированных растворов полимеров зависит в основном от природы цепи. Так, на кривых течения растворов

гибкоцепных полимеров по мере возрастания концентрации третий участок почти полностью вырождается и наблюдается только точка перегиба, которая затем также исчезает, и остаются, так же как и для расплавов, только два участка (рис. 6.7, а и 6.7, б).

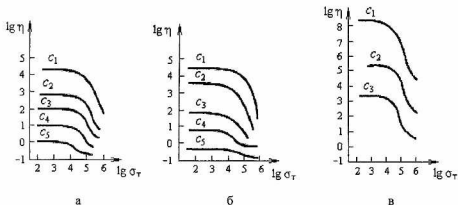


Рис. 6.7. Кривые течения растворов полиизобутилена (а), полистирола в хорошем растворителе (б) и ацетата целлюлозы (в) при различных концентрациях ($c_1 > c_2 > c_3 > c_4 > c_5$)

Однако для растворов полимеров с умеренно жесткими цепями, например для растворов ацетатов и нитратов целлюлозы, полные кривые течения наблюдаются во всей области концентраций (рис. 6.7, в).

Температура и качество растворителя не оказывают влияния на вид кривых течения концентрированных растворов этих полимеров, в то время как растворы гибкоцепных полимеров в любых растворителях при всех температурах характеризуются по-прежнему неполными кривыми течения.

Снижение вязкости является результатом одновременно происходящих процессов разрушения структуры и ориентации макромолекул. Однако часть структур, более прочных, по-видимому, остается неразрушенной. Их перемещению соответствует третий участок кривой с *наименьшей ньютоновской вязкостью*. Прочные агрегаты в растворах ацетата целлюлозы в плохих растворителях сохраняются вплоть до бесконечного разбавления, что проявляется в повышенных значениях молекулярной массы.

Установлено, что аномалия вязкости концентрированных растворов полимеров, так же как и расплавов, выражена тем сильнее, чем шире молекулярно-массовое распределение, а растворы мономолекулярных гибкоцепных полимеров в широком интервале концентраций ведут себя как ньютоновские жидкости.

Таким образом, влияние на вязкость концентрированных растворов полимеров температуры, природы растворителя, напряжения сдвига и кон-

центрации взаимно компенсируется, т.е. наблюдается суперпозиция всех этих эффектов. Варьируя указанные параметры, можно получить одно и то же значение вязкости раствора полимера. Это используют на практике при приготовлении, например, прядильных растворов.

7. Коллоидные системы

Наряду с растворами полимеров широкое применение находят и различные полимерные гетерогенные коллоидные системы, характеризующиеся коллоидной степенью дисперсности. Это означает, что частицы в таких системах представляют собой не отдельные макромолекулы, как в растворах, а их агрегаты. Эти агрегаты нерастворимы в жидкой среде, называемой *дисперсионной средой*, и образуют в ней отдельную *дисперсную фазу*. Состав и свойства коллоидных систем существенно отличаются от состава и свойств истинных растворов (см. разд. 2 и разд. 5).

Специфической особенностью дисперсных систем является их агрегативная неустойчивость, т.е. способность к разрушению, разделению на отдельные фазы – дисперсионную среду и дисперсную фазу. Разрушение коллоидных систем легко происходит при введении в них электролитов, а также при изменении температуры и др. факторов. При разрушении системы отдельные частицы дисперсной фазы соединяются друг с другом, что приводит к снижению степени их дисперсности, отделению дисперсной фазы от дисперсионной среды. Процесс разрушения коллоидной системы с выделением из дисперсионной среды дисперсной фазы называют *коагуляцией*, а выделившуюся дисперсную фазу – *коагулятом* (коагуломом).

Неустойчивость коллоидных систем объясняется большой, всегда положительной свободной поверхностной энергией, сосредоточенной на межфазной поверхности раздела. Поверхностная энергия представляет собой произведение поверхностного натяжения σ на площадь поверхности раздела фаз S . В соответствии с законами термодинамики такие системы неравновесны и стремятся перейти в состояние, соответствующее минимальной свободной энергии, т.е. разделиться на отдельные фазы с минимальной поверхностью раздела.

В реальных условиях устойчивость коллоидных систем играет большую роль. Она зависит от сроков и условий их транспортирования, хранения, переработки. Изменения структуры коллоидных систем, приводящие к их разрушению, в различных условиях различны и зависят от соотношения и природы сил, действующих между диспергированными частицами. Это могут быть силы сцепления и силы отталкивания. Силы сцепления обычно проявляются при наличии межмолекулярного взаимодействия. Они сильно возрастают при сближении частиц, вызывая их слияние, коалесценцию. Поэтому устойчивость коллоидных систем резко снижается при увеличении концентрации. Отталкивание частиц друг от друга происходит по нескольким причинам. Большое значение имеет электростатическое отталкивание частиц, имеющих одинаковый электрический заряд. Сближению частиц препятствует также образование на поверхности раздела сольватных оболочек, состоящих из молекул дисперсионной среды, поверхностно-активных веществ, играющих роль эмульгаторов, стабили-

заторов, часто специально вводимых в коллоидные системы, и т. п. Подбором рецептуры, способов приготовления, хранения и переработки коллоидных полимерных систем добиваются значительного повышения их устойчивости.

Коллоидные системы образуются в результате перехода однофазного раствора в двухфазную систему при снижении температуры, введении нерастворителя или синтезе полимера в среде нерастворителя, а также за счет диспергирования полимера в низкомолекулярном компоненте или низкомолекулярного компонента в полимере. Во всех этих случаях образуются гетерогенные системы с высокоразвитой поверхностью раздела фаз.

7.1. Дисперсии и эмульсии

По строению и степени дисперсности гетерогенные коллоидные полимерные системы подразделяют на дисперсии и эмульсии. *Дисперсии и эмульсии* – устойчивые коллоидные системы с размерами частиц 0,1 мкм – 1 нм; дисперсная фаза в дисперсиях – твердая, в эмульсиях – жидкая. В состав этих систем входят три компонента – дисперсная фаза, дисперсионная среда, эмульгатор. Молекулы эмульгатора имеют полярные и неполярные участки, взаимодействующие с разными фазами.

Агрегативная устойчивость эмульсий обусловлена многими факторами. В определенных условиях они могут самопроизвольно образовываться в двухкомпонентной гетерогенной системе (без эмульгатора). Например, гетерогенная система вода – фенол самопроизвольно переходит в термодинамически устойчивую эмульсию, если межфазное натяжение настолько мало, что полностью компенсируется энтропийным фактором. Таким же свойством обладают коллоидные системы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и растворы полимеров. Добавление поверхностно-активных веществ вызывает сильное снижение поверхностного натяжения в системе, что способствует образованию термодинамически устойчивых (самопроизвольно образующихся) в обычных условиях эмульсий. Такие эмульсии характеризуются очень высокой дисперсностью.

Однако большинство эмульсий – это микрогетерогенные термодинамически неустойчивые системы, разрушающиеся при хранении, изменении температуры и т. д. Для стабилизации таких эмульсий применяют эмульгаторы. Они не только повышают агрегативную устойчивость дисперсий и эмульсий, но и изменяют их электрические свойства, уменьшают работу образования новых поверхностей, т. е. облегчают диспергирование. В случае сильного снижения межфазного натяжения дисперсная фаза может самопроизвольно диспергироваться с образованием микрочастиц размером 60 – 100 нм даже под действием теплового движения. Скорость и степень дробления дисперсной фазы определяются площадью поверхности раздела между фазами, свойствами эмульгаторов. Например, иногда неионогенные

эмульгаторы при эмульсионной полимеризации обеспечивают более высокую степень диспергирования мономера, чем ионогенные эмульгаторы.

В отличие от растворов полимеров коллоидные системы обладают низкой вязкостью даже при высокой концентрации, легко разрушаются при замораживании или действии электролитов, обладают незначительным осмотическим давлением.

7.2. Студни

Помимо растворов полимеров, имеющих структуру, аналогичную смесям двух жидкостей, существует еще и другой тип двухкомпонентных аморфных систем, состоящих из полимера и низкомолекулярной жидкости. Такими системами являются студни (или гели), т.е. набухшие полимеры, обладающие (в силу своего строения или наличия примесей) пространственной сетчатой структурой, образованной из сольватированных макромолекул и их агрегатов, в которых распределены молекулы растворителя.

Часто бывает трудно различить, какова природа конкретного тела, т.е. является ли он студнем или концентрированным, очень вязким раствором полимера, так как при достаточно высокой концентрации такие сетки могут образовываться и в растворе. *Застуднение* раствора и образование гетерогенной двухфазной системы с коллоидными размерами частиц одной из фаз происходит при переходе в область ограниченной совместимости. Весьма существенным в этом случае оказывается характер взаимодействия между цепными макромолекулами линейного полимера, при котором возникают прочные связи, приводящие к образованию пространственной сетки.

Если таких связей не очень много, то при смешении с растворителем образуется упругий студень. Если же их очень много, то полимер стеклообразен, и даже если он еще сохраняет небольшую способность к набуханию, то образующийся концентрированный студень близок к стеклообразным телам. Поэтому можно сказать, что студни являются частично застеклованными растворами, так как часть связей в них прочная, а часть весьма подвижная, аналогично подвижности взаимодействующих молекул в жидкости.

С другой стороны, студни можно считать весьма разрыхленными полимерными стеклами, так как при сохранении формы и известной твердости подвижность частей гибких макромолекул предельно облегчена.

Таким образом, появление студнеобразных систем связано с наличием двух типов межмолекулярных взаимодействий – сильных и слабых. Если все взаимодействия слабые, то полимер, непрерывно изменяя свое состояние, в начале набухает в растворителе, а затем способен полностью растворяться. Если же все связи очень прочные и их достаточно много, то полимер не способен набухать (или набухает частично) и является стеклооб-

разным телом. И, наконец, если наряду с множеством слабых непрочных взаимодействий имеется некоторое количество прочных взаимодействий, то полимер набухает, но не растворяется. Такая двухкомпонентная однородная система и является студнем.

Теперь необходимо подробнее рассмотреть вопрос о природе и распределении связей между макромолекулами, приводящих к застудневанию. Они могут возникать в результате достаточно сильных межмолекулярных взаимодействий любого происхождения. В одних случаях такие связи могут образовываться при охлаждении системы и исчезать при ее нагревании, а в других – сохраняются при любых температурах, вплоть до уничтожения студня вследствие кипения растворителя или термического распада полимера. Кроме того, связи могут возникать или распадаться в зависимости от рН системы. В этом случае изменение рН системы (добавление кислоты или щелочи) может приводить к застудневанию жидкого раствора или к разжижению студня.

Студнеобразование возможно также при добавлении к раствору полимера осадителя; образовавшийся студень подвергается затем обработке сшивающим агентом с целью снижения степени набухания полимера. Этот прием, аналогичный дублированию, используется, например, при получении искусственной кожи и некоторых волокон.

Наконец, студнеобразование может быть вызвано добавлением неорганических солей. Давно было известно, что добавление солей к растворам полимеров влияет на их растворимость по-разному: в присутствии одних солей растворимость полимера улучшается, а в присутствии других – ухудшается и полимер выпадает в осадок. Последнее явление получило название *высаливания* полимера, а в первом случае употребляют термин *«всаливание»*. Ухудшение растворяющей способности, происходящее при добавлении некоторых солей, часто приводит к студнеобразованию. Это наблюдается при добавлении некоторых солей к растворам ацетата целлюлозы, поливинилового спирта и продуктов его омыления и др. Механизм действия солей сложный и, по-видимому, различный в каждом конкретном случае.

В связи с этим различают два типа студней. *Студни первого типа* образуются при самопроизвольном набухании пространственно-сшитых полимеров, при трехмерной полимеризации или поликонденсации в растворе, в процессе химических реакций сшивания в присутствии растворителей. Момент, когда растворы теряют текучесть и превращаются в студень, называется *точкой гелеобразования* (желатинирования, желирования, гель-точкой). Набухание их происходит самопроизвольно, в результате чего образуются равновесные термодинамически устойчивые однофазные студни. Равновесная степень набухания зависит от степени сшивания полимера, температуры и природы растворителя.

Свойства студней первого типа зависят от строения полимера и растворителя, концентрации поперечных связей и степени набухания. Прочность, долговечность и другие физические свойства набухающих систем принимают минимальные значения задолго до достижения предела набухания. Таким образом, *студни первого типа* – это устойчивые гомогенные системы, в которых пространственная сетка образована химическими связями (набухшие вулканизаты каучуков, некоторые ионообменные смолы, набухшие сетчатые сополимеры стирола и дивинилбензола и др.); они не имеют критических температур растворения, их строение не зависит от температуры вплоть до термораспада. Такие студни ни при каких температурах не плавятся. Нагревание этих студней выше определенной температуры приводит вследствие термической деструкции к необратимому разрушению всей системы. Поэтому студни первого типа называют *термообратимыми*.

Студни второго типа – это системы, в которых пространственная сетка образована межмолекулярными связями различной природы, например, при взаимодействии линейных или разветвленных полимеров, имеющих диофильные группы (различающиеся по полярности), с не очень хорошими в термодинамическом смысле растворителями, которые взаимодействуют только с одним типом групп и не взаимодействуют с другим. К ним можно также отнести растворы белков, производных целлюлозы и др. Строение и устойчивость студней второго типа зависят от температуры; они могут иметь как ВКТР, так и НКТР. При изменении температуры (или во времени) происходит разделение фаз (синерезис). В конечном итоге такие неравновесные системы должны расслоиться на две фазы – набухший полимер и растворитель или очень разбавленный раствор полимера. Таким образом, студни второго типа можно рассматривать как системы с незавершенным расслаиванием.

При нагревании такие студни плавятся, а при возвращении системы к первоначальным условиям вновь образуются прочные межцепные связи – система застудневает. Поэтому такие студни являются *термообратимыми*. Классическим примером *двухфазного* студня являются студни желатины, образующиеся при охлаждении ее растворов. Устойчивая флуктуационная сетка в них, по-видимому, создается связями между гидрофобными углеводородными участками и прочными водородными связями между группами

$$\text{—NH—C—}$$

$$\quad \parallel$$

$$\quad \text{O}$$

вода не разрушает. Двухфазные студни образуются также при охлаждении растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде и т.д.

Основной характерной особенностью студней является их *неспособность к течению и растворению*. Обе эти особенности взаимосвязаны, так как обусловлены наличием достаточно прочной пространственной сетки

макромолекул. В случае же очень вязких концентрированных растворов полимеров текучесть может быть очень малой и трудно наблюдаемой, а скорость растворения столь ничтожной, что трудно определить, растворяется полимер или нет.

Совершенно иначе ведут себя низкоконцентрированные системы. Такие растворы полимеров приближаются по своим свойствам к растворам низкомолекулярных веществ, в то время как низкоконцентрированные студни по-прежнему остаются твердообразными, т. е. сохраняющими свою форму телами, что обусловлено их пространственным строением.

Скорость релаксационных явлений по мере разбавления полимера растворителем увеличивается и при достаточно низких концентрациях студней и растворов настолько значительна, что при обычных скоростях деформации не вызывает никаких аномалий. Такие студни ведут себя как упругие тела, подчиняющиеся закону Гука, а растворы близки по своим свойствам к вязким ньютоновским жидкостям. Существенное различие возникает только в промежуточной области концентраций, так как по мере разбавления полимера растворителем происходит непрерывное изменение вязкости в сторону ее уменьшения. Поэтому введение растворителя влияет на механические свойства полимеров так же, как повышение температуры, если только между растворителем и полимером нет значительного энергетического взаимодействия, проявляющегося в тепловых эффектах.

Поэтому если полимер в чистом виде находится в стеклообразном состоянии, то при введении в него растворителя он набухает и переходит в высокоэластическое состояние, а затем в вязко-текучее (состояние раствора). Соответственно этим переходам при разбавлении полимера растворителем дважды возникают заметные релаксационные явления, которые могут быть разделенными или непрерывно переходящими друг в друга. При еще более значительном разбавлении процесс течения становится настолько быстрым, что релаксационные явления *практически исчезают*, что соответствует разбавленным, хорошо льющимся растворам полимеров.

Иначе влияет разбавление на релаксационные свойства студней. Если чистый полимер стеклообразен, то набухание в растворителе также приведет к уменьшению вязкости и появлению подвижности частей гибкой сетки. Следовательно, в области концентрированных студней происходит переход от стеклообразного тела к высокоэластичному и наблюдаются соответствующие этому переходу релаксационные явления. Однако дальнейшее разбавление студня не может (в силу его пространственной структуры) привести к возникновению текучести. Поэтому релаксационные явления становятся незаметными при обычных скоростях воздействия уже при средних концентрациях студней, когда части гибкой сетки могут быстро перемещаться в среде заполняющих ее малых молекул растворителя и практически не сталкиваться между собой.

Таким образом, в студнях отсутствуют релаксационные явления, связанные с переходом в текучую жидкость, что резко отличает их от растворов полимеров в области промежуточных концентраций.

Важным является вопрос о влиянии температуры на свойства студней. Если связи, образующие студень, настолько прочны, что сохраняются при повышении температуры вплоть до уничтожения студня (кипение растворителя, разложение полимерного вещества), то при изменении температуры можно только заметить переход студня из высокоэластичного состояния в стеклообразное (при понижении температуры) и возникновение комплекса релаксационных свойств в этой переходной области температур.

Если же этих связей не слишком много и они могут быть разрушены при нагревании, то очевидно, что при повышении температуры начнется постепенное уменьшение их количества. Температура, при которой исчезнет образуемая этими связями пространственная сетка, приведет к уничтожению студня и превращению его в вязко-текучую систему — раствор полимера. Этот переход происходит в довольно узком температурном интервале и известен как явление *плавления студня* и возникновение жидкости. При охлаждении такой жидкости ниже температуры плавления студня вновь возникают связи между макромолекулами, и система опять превращается в студень.

Если полимер способен кристаллизоваться, то в образующемся студне формируется кристаллическая структура, что наблюдается, например, при охлаждении растворов поливинилового спирта в этиленгликоле или глицерине, в меньшей степени — при охлаждении водных растворов поливинилового спирта. Термообратимые студни образуются также при охлаждении растворов кристаллизующихся гребнеобразных полимеров ряда полиакрилатов в алифатических спиртах и углеводородах. Устойчивые связи в этом случае возникают вследствие взаимодействия метиленовых ответвлений при достаточно большой их длине, что создает ориентационный порядок и приводит к кристаллизации.

Таким образом, несмотря на различный механизм студнеобразования в разных системах, можно сделать заключение, что студнеобразованию способствует усиление межцепных взаимодействий и уменьшение кинетической подвижности макромолекул.

Вполне понятно, что восстановление связей между макромолекулами (явление застудневания) должно происходить постепенно, может быть сильно растянуто во времени и сопровождается уменьшением объема системы. При этом вследствие снижения равновесной степени набухания иногда происходит образование избытка растворителя в студне и его выделение из студня в чистом виде. Процесс отделения растворителя от студня называют *синерезисом*, или *макросинерезисом*. В этом случае быстро образующаяся редкая сетка макромолекул сначала находится в кажущемся равновесии с большим объемом поглощенного растворителя, однако с те-

чением времени, когда структурообразование приводит к повышению числа узлов в сетке, такая более жесткая сетка не может сохранить в себе большой объем растворителя и выжимает из себя его избыток. Полное равновесие в такой системе установится лишь после того, как образуется соответствующее температуре студня количество узлов сетки.

Следовательно, при изменении температуры возможен переход от вязко-текучих растворов полимеров к студням и далее к стеклообразным системам и обратно. В табл. 7.1 приведены некоторые характеристики студней обоих типов.

Таблица 7.1

Характеристика студней

Основные показатели	Студии I типа	Студии II типа
Характер системы	Гомогенная	Гетерогенная
Природа обратимой деформации	Энтропийная	Энергетическая
Скорость релаксации	Высокая	Низкая
Термическая обратимость	Необратимы	Обратимы
Обратимость синерезис	Обратим	Необратим
Причины синерезиса	Изменение условий равновесия	Самопроизвольное разделение фаз

Студии обладают чрезвычайным разнообразием механических свойств и структур и представляют поэтому огромный интерес, тем более обоснованный, что подавляющее количество биологических объектов построено из тканей, являющихся по своей физико-химической природе студнями полимеров.

Велика роль студнеобразования во многих процессах переработки, в особенности при формировании волокон (в частности, целлюлозных и полиакрилонитрильных) и пленок из растворов.

Практический интерес представляет несвободная диффузия в студнях и гелях, сопровождающаяся адсорбцией, химическими реакциями или тем и другим. Сюда относятся процессы крашения полимеров, дубления кож, процессы ионообмена, пропитка наполнителей (древесина, ткани и др.), гидролиз и химические реакции полимеров и даже сам процесс их синтеза. Многие технические применения полимеров требуют перевода их в студнеобразное состояние (пищевые изделия, пластифицированная резина, изделия из целлюлозы и ее эфиров и т.п.). Непосредственно с изучением студнеобразования связана и проблема приготовления искусственной пищи.

7.3. Смеси полимеров с пластификаторами

Получение полимерных материалов с определенным комплексом свойств связано не только с синтезом полимеров различного химического строения и их химической модификацией, но и с созданием структур, обеспечивающих эти свойства. Одним из важных методов структурной модификации полимеров является *пластификация* – практический прием введения в полимеры различных жидкостей или твердых тел. Это особый класс вспомогательных веществ, которые называют *пластификаторами*. В настоящее время без пластификаторов, например, немислимо нанесение на какую-либо подложку прочно удерживаемой пленки высокомолекулярных соединений, а также формование полимерных соединений в изделия. Если в присутствии пластификаторов улучшаются эластичные свойства материалов, их называют *эластификаторами*. В резиновой промышленности их добавляют для повышения морозостойкости резин и называют *антифризами*; если их добавляют для снижения температуры текучести, т. е. для облегчения переработки полимеров, их часто называют *мягчителями*.

Физико-химическая сущность пластификации состоит в изменении вязкости системы, увеличении гибкости молекул и подвижности надмолекулярных структур, что приводит к понижению температур стеклования и текучести, а также к изменению всех свойств материалов – прочности, диэлектрических потерь, хрупкости и т.д.

В большинстве случаев пластификаторы по своей химической природе являются низкомолекулярными соединениями, однако в последние годы все очевидней становится необходимость в применении в качестве модифицирующих добавок некоторых полимеров и олигомеров.

Во многих случаях пластификаторы выполняют функцию растворителя, но в то же время они принципиально отличаются от веществ, применяемых в качестве растворителей, так как остаются в полимере и после его переработки, изменив в желаемом направлении физические свойства изделий или пленки защитного покрытия. Следовательно, пластификаторы должны являться веществами с малой летучестью, так как в противном случае они постепенно улетучиваются из высокополимера и эффект пластификации снижается. В то же время было бы неправильным рассматривать пластификаторы только как растворители с возможно более высокой температурой кипения и низким давлением пара. Во-первых, они не обязательно являются жидкими веществами; кристаллические соединения и сравнительно низкомолекулярные полимеры также могут быть использованы в качестве пластификаторов. Во-вторых, ряд веществ являются хорошими пластификаторами полимеров, несмотря на то, что не растворяют эти полимеры. Пластифицирующее действие их заключается в том, что они способствуют появлению в полимере определенных свойств, которые сохраняются в изделиях на протяжении всего времени их службы.

Пластификаторы не вступают с полимерами в химическую реакцию, но это не исключает, однако, возможности частичного или полного насыщения вторичных межмолекулярных связей макромолекул полимера и молекул пластификатора. Это приводит к снижению сил когезии между макромолекулами, повышает их гибкость и увеличивает пластичность полимера. Во многих случаях это сопровождается увеличением обратимой деформации материала (эластичности), что предупреждает его хрупкое разрушение при воздействии внешних механических полей статического или динамического характера.

Учитывая это, введение пластификатора должно обуславливать снижение температуры стеклования (T_g) и уменьшение вязкости расплава или модуля эластичности. Часто удается с помощью пластификаторов увеличить также адгезию пленки полимера к различным материалам и ее сопротивление раздиру.

Итак, в термин «пластификация» вкладываются два значения, определяя одновременно технологический процесс и физическое явление. *Пластификация как технологический процесс* представляет собой совокупность приемов модификации деформационных свойств полимера применительно к параметрам переработки его в изделия и к условиям их эксплуатации. *Как физическое явление*, в результате изменения структуры системы на молекулярном или надмолекулярном уровне пластификация приводит к увеличению механической податливости полимерной системы.

Основные задачи пластификации заключаются в следующем:

- 1) перевод полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное с целью резкого повышения его деформационной способности, причем одновременно обеспечивается и образование сетчатой (пространственной) структуры, которая обуславливает обратимость такой деформации;
- 2) снижение температур релаксационных переходов полимеров для снижения напряжений, возникающих при деформации, с целью предупреждения хрупкого разрушения материала;
- 3) снижение температуры перехода в стеклообразное состояние у эластомеров для повышения «морозостойкости»;
- 4) облегчение условий переработки полимеров в изделия путем снижения температуры текучести при заданном напряжении или эффективной вязкости при заданной температуре;
- 5) повышение ударной прочности стеклообразных полимеров.

7.3.1. Требования к пластификаторам

Пластификаторы большей частью вводятся в полимер в жидком состоянии. Это, как правило, высококипящие жидкости, которые не испаряются при процессах переработки и эксплуатации: эфиры фталевой, себациновой, фосфорной кислот и др. Исследования показали, что можно при-

менять и твердые вещества, но с низкой температурой размягчения, чтобы в процессе переработки они расплавились или размягчились.

Критерием пригодности различных веществ как пластификаторов для высокополимеров служат следующие показатели:

- 1) пластификатор должен хорошо совмещаться с полимером, образуя с ним истинный раствор, прочно и длительное время удерживаться в полимерной композиции, не отслаиваться при очень низких температурах;
- 2) введение пластификатора должно быть технологически простым;
- 3) пластификатор должен иметь низкую летучесть, или малое содержание низкомолекулярной фракции;
- 4) химическая стойкость пластификатора должна быть не ниже химической стойкости полимера, с которым он совмещен.

Обычно пластификатор вводят в полимер в количестве, не превышающем 30 – 50% масс., так как применение больших количеств сильно отражается на механической прочности системы. Однако в некоторых случаях, как показали исследования, содержание пластификатора можно доводить до 150 – 400% масс. Например, если в качестве основы композиции взят поливинилхлорид (ПВХ), то количество триэтилфосфата, используемого в качестве пластифицирующего агента, можно доводить до 200% масс.; если в качестве основы композиции взят поливиниловый спирт (ПВС), то количество пластификатора – олигооксиметиленгексаметилендиамина (ОМГДА) можно доводить до 150% масс.

Свойства пластифицированного материала (пластификата) зависят от способа введения пластификатора в полимер, определяемого методом производства, конструкцией оборудования и видом сырья. Наиболее часто применяются следующие способы пластификации полимерных смесей:

- 1) растворение полимера в пластификаторе (производство полимерных пленок, искусственной кожи, лакокрасочных покрытий др.);
- 2) сорбция пластификатора из эмульсий или растворов пластификатора полимером или простыми формованными изделиями (производство производных целлюлозы, поливинилхлорида и др.);
- 3) добавление пластификатора к мономерам перед их полимеризацией или поликонденсацией (производство фенолоформальдегидных, карбамидоформальдегидных полимеров, полиэфиров и др.);
- 4) введение пластификатора в раствор или эмульсию полимера перед его переработкой;
- 5) непосредственная переработка полимера в смеси с пластификатором без применения дополнительных вспомогательных веществ.

В зависимости от области применения к пластификаторам предъявляется ряд дополнительных требований:

- пластификатор должен быть бесцветен, лишен запаха и безвреден;
- он не должен влиять на диэлектрические свойства полимеров;

- не должен увеличивать горючесть пластика и не должен экстрагироваться водой;
- должен быть стоек к действию различных химических реагентов, например, к действию поверхностно-активных веществ;
- при подборе пластификатора следует руководствоваться соотношением полярности обоих компонентов.

7.3.2. Совместимость пластификаторов с полимерами

Способность вещества растворять высокомолекулярные соединения не является критерием его пластифицирующего действия, однако совместимость этого вещества с полимерами служит неперенным условием возможности практического использования его как пластификатора. Ценность вещества как пластификатора тем выше, чем с большим количеством полимеров совмещается это соединение, причем совместимость должна сохраняться на всех стадиях переработки высокомолекулярных соединений.

Понятие "совместимость" приобрело широкий смысл, в связи с чем представляется целесообразным конкретизировать его для системы полимер – пластификатор. Если понимать под явлением совместимости способность полимера и пластификатора образовывать однородную систему, то вопрос о совместимости сводился бы только к взаимной растворимости компонентов. Однако в основу определения совместимости можно положить и физико-химическое явление взаимной растворимости компонентов, т. е. образование термодинамически равновесной однородной системы. Все ограничения кинетического порядка (малые скорости растворения, структура и др.) должны рассматриваться отдельно.

Если полимер самопроизвольно набухает в пластификаторе, то это значит, что он с ним совмещается, т. е. происходит молекулярное диспергирование за счет термодинамического сродства полимера к пластификатору. Если термодинамического сродства пластификатора к полимеру нет, он самопроизвольно в полимер не проникает, т. е. набухания не происходит. Однако при принудительном смешении на вальцах в результате затрат механической энергии пластификатор может коллоидно диспергироваться в полимере. В этом случае взаимодействие между компонентами отсутствует и система расслаивается, что внешне проявляется в выпотевании пластификатора – образовании на поверхности пластифицированного полимера жирного налета или капель. Микроскопические капельки пластификатора, образующиеся в прозрачных изделиях, становятся центрами рассеяния света, и материал мутнеет.

Опытным путем установлено, что совместимость пластификаторов с полимерами в значительной степени зависит от строения пластификаторов, полимеров и их соотношения. Так, неполярные пластификаторы лучше всего совмещаются с полимерами, элементарные звенья которых не по-

лярны, в то же время полярные пластификаторы предпочтительно совмещаются с полимерами полярной структуры. Известно также много случаев совмещения неполярных пластификаторов с полярными полимерами, но всегда необходимо тщательно подбирать дозировку компонентов. Обычно совмещение достигается с относительно небольшими количествами пластификатора.

Если количество введенного пластификатора превышает концентрацию насыщенного раствора, т.е. *предел совместимости*, то весь избыток пластификатора как несовмещающийся выделится из системы в процессе переработки или при хранении и эксплуатации. Чтобы этого не произошло, при подборе пластификаторов следует руководствоваться теми же соображениями, что и при подборе растворителей – изучать диаграммы смешения полимера с пластификатором и термодинамическое сродство между ними.

Получение диаграмм смешения полимер – пластификатор является нелегкой экспериментальной задачей. Поэтому в ряде случаев определяют температуру фазового расслоения при какой-нибудь одной концентрации раствора, т.е. находят одну точку на кривой смешения.

Термодинамическое сродство пластификатора к полимеру принципиально можно также оценивать с помощью любых методов, изложенных в гл. 4. Так, можно определить давление пара пластификатора p_1 над пластифицированной системой и по уравнению $\Delta\mu_1 = RT \ln p_1/p_1^0$ рассчитать величину $\Delta\mu_1$. На основании полученных зависимостей $p_1/p_1^0 = f(\omega_2)$ можно рассчитать χ_1 , что сделано для многих пластифицированных систем. Такие данные систематизированы.

Можно определить давление набухания полимера и по уравнению $\Delta\mu_1 = -\pi_{\text{наб}} \bar{V}_1$, рассчитать $\Delta\mu_1$ или вторые вириальные коэффициенты для пластифицированных систем. Чем больше абсолютное давление $\Delta\mu_1$, чем больше давление набухания и второй вириальный коэффициент, чем меньше χ_1 , тем лучшим растворителем для данного полимера является пластификатор. В присутствии такого пластификатора область устойчивых растворов сохраняется до более низких температур, т.е. ВКТР ниже.

Определение всех указанных параметров для пластифицированных систем значительно сложнее, чем для растворов полимеров в летучих маловязких растворителях. Особенно это относится к измерениям давления пара, которые требуют специальных манометров.

Особое влияние на совместимость компонентов оказывает температура. Исследование совместимости пластификатора с растворами полимера целесообразно проводить при температурах 15 – 30°C. При исследовании совместимости пластификатора с “сухим” полимером (пленка, фольга, шланги, трубы, защитные покрытия) температурный интервал должен быть значительно расширен, и в зависимости от выбранного полимера и предполагаемого использования системы полимер – пластификатор сов-

местимость в этом случае проверяют в интервале температур от -80 до 250°C , делая наблюдения через короткие интервалы температур.

Содержание пластификатора может быть различным и зависеть от назначения смеси. При определении совместимости обычно начинают исследование составов, содержащих $10 - 25\%$ пластификатора (от массы полимера), последовательно повышая дозу пластификатора до предельной. Предел совместимости принято характеризовать количеством пластификатора, которое при введении в систему не вызовет выпотевания или других внешних признаков несовместимости.

7.3.3. Механизм пластификации

Существует большое разнообразие методов и приемов пластификации полимерных материалов. Методы пластификации полимеров в принципе мало зависят от природы полимера; они в равной мере применимы при совмещении как высокомолекулярных, так и наиболее низкомолекулярных веществ. Выделяют, по крайней мере, два основных метода: молекулярную пластификацию, механизм которой сводится к преобразованию свойств системы путем введения в нее низкомолекулярных соединений, совмещающихся с полимером на молекулярном уровне, и межструктурную пластификацию. Механизмы этих процессов различны.

По общему механизму с молекулярной пластификацией сходен метод так называемой «внутриструктурной» пластификации, при которой ослабление взаимодействия полимер — полимер достигается путем изменения химического состава самого полимера, например, за счет сополимеризации или в результате проникновения пластификатора в фазу полимера. В первом случае температура текучести (T_g) не снижается, и изменение свойств *пластификата* (пластифицированного полимера) в обратную сторону за счет улетучивания мягчителя становится уже невозможным. Полагают, что такой процесс можно скорее назвать химической модификацией, чем химической пластификацией.

Во втором случае пластификатор истинно растворяется в полимере в любых количествах и влияет на конформацию и гибкость макромолекул. Принцип действия таких пластификаторов заключается в том, что облегчается возможность взаимной перегруппировки звеньев макромолекул под влиянием внешних механических полей и, соответственно, увеличивается податливость системы. Результат такой модификации зависит от энергии взаимодействия макромолекул между собой и с молекулами пластификатора, а следовательно, от химического строения компонентов системы.

При увеличении объемной доли пластификатора T_g системы в этом случае непрерывно уменьшается до температуры стеклования самого пластификатора (кривая 1, рис. 7.1). То же самое происходит и с вязкостью системы. Чем лучше пластификатор как растворитель, чем меньше его вяз-

кость, тем меньше вязкость системы и ниже T_g . В результате материал сохраняет высокоэластические свойства при более низких температурах, чем непластифицированный полимер. Следовательно, вещество, представляющее собой более хороший растворитель данного полимера, одновременно является и его более хорошим пластификатором. По мере ухудшения сродства между компонентами пластифицирующее действие уменьшается.

Что касается *межструктурной пластификации* полимеров, то она связана с эффектом изменения механических свойств при введении относительно малых количеств низкомолекулярных соединений, практически несовместимых с полимером. Молекулы вводимого пластификатора абсорбируются на межструктурной поверхности раздела между надмолекулярными структурными элементами, образуя тончайшие мономолекулярные слои и облегчая взаимные перемещения не отдельных звеньев макромолекул, а агрегатов макромолекул, т. е. создается своеобразный эффект "смазки". Возникает коллоидная система, в которой пластификатор играет роль поверхностно-активного вещества.

Предполагают, что пластификация полимеров несовместимыми с ними пластификаторами реализуется за счет увеличения рыхлости упаковки макромолекул. Каргиным и Козловым был предложен механизм действия «плохих» пластификаторов, согласно которому пластификатор может взаимодействовать только с молекулами, находящимися на поверхности вторичных структурных образований. При этом введение даже незначительного количества пластификатора (доли процента от массы полимера) оказывается достаточным для обеспечения начального акта распада крупных надмолекулярных структур и повышения их тепловой подвижности. В результате температура стеклования полимера снижается, но до определенного предела (кривые 2 и 3, рис. 7.1). При большем содержании пластификатора он уже не оказывает пластифицирующего действия.

Следовательно, при межструктурной пластификации также нужна термодинамическая совместимость пластификатора и полимера, так как адсорбция – это термодинамически необходимый процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

Как следует из рис. 7.1, в области малых концентраций пластификатора T_g может быть снижена значительно больше, чем при внутрискруктурной пластификации. Это имеет большое практическое значение, так как можно получить необходимый эффект снижения T_g , не вводя больших ко-

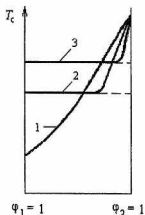


Рис. 7.1. Изменение T_g при внутрискруктурной (1) и межструктурной (2,3) пластификации

личеств пластификаторов, которые могут ухудшить другие свойства материала. Поскольку адсорбция всегда выражена тем больше, чем меньше взаимная растворимость компонентов, при межструктурной пластификации (в отличие от внутрискруктурной) по мере ухудшения сродства пластификатора к полимеру пластифицирующее действие возрастает (кривые 2 и 3, рис. 7.1). Кроме того, в противоположность внутрискруктурной пластификации пластифицирующее или связывающее действие тем больше, чем больше вязкость самого пластифицирующего агента. И наконец, в некоторых случаях введение несовместимых пластификаторов может привести не к понижению, а к повышению вязкости всей системы при добавлении ничтожно малых количеств пластификатора к полимеру.

7.3.4. Эффективность пластифицирующего действия

Одним из наиболее сложных вопросов является выбор критерия эффективности. Под *эффективностью* подразумевают достижение какого-то эффекта, из-за которого производится пластификация полимера. В реальных случаях цель различна, поэтому различны и критерии оценки.

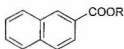
Эффективность пластифицирующего действия определяется количеством введенного пластификатора, его химической природой, формой, размером и гибкостью молекул, а также типом полимера.

Известно, что наиболее эффективными должны быть пластификаторы с небольшими молекулами. Увеличение молекулярной массы пластификатора само по себе может привести только к ухудшению пластифицирующего действия.

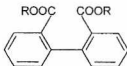
По мере увеличения внутренней подвижности молекул пластификатора их пластифицирующее действие возрастает. Поэтому наличие конденсированных ядер или увеличение числа ароматических ядер в молекуле пластификатора, например при переходе от дифенила к нафталину и антрацену, приводит к ухудшению его пластифицирующего действия.

В качестве критерия эффективности наиболее широко используется, как уже было отмечено, депрессия температуры стеклования полимера (ΔT_g) при введении в него пластификатора: чем больше понижение T_g , тем выше эффективность его пластифицирующего действия. Поскольку величина ΔT_g зависит от количества введенного пластификатора, то эффективность пластификаторов следует сравнивать при одинаковом их содержании в полимере, правильное всего – при одинаковых мольных или объемных долях компонентов. Например, накопление метиленовых групп в алкильном радикале дизфилов дикарбоновых кислот приводит к экстремальной зависимости T_g от длины алкильного радикала, что свидетельствует об изменении характера распределения молекул пластификатора между макромолекулами полимера и его надмолекулярными образованиями. На-

пример, более эффективными пластификаторами полистирола считают диэфиры дифеновой кислоты, а не нафталевой (по снижению T_g):



эфиры нафталевой кислоты



эфиры дифеновой кислоты

Это объясняется тем, что в эфирах дифеной кислоты возможны повороты относительно связи $-C-C-$, соединяющей оба бензольных кольца, вследствие чего молекулы пластификатора могут принимать различные конформации и, следовательно, размещаться большим числом способов между молекулами полимеров, проявляя высокий пластифицирующий эффект. Эфиры нафталевой кислоты, содержащие в молекуле конденсированную двухъядерную систему – жесткое плоскостное образование, могут принимать меньшее число конформаций, поэтому молекулы нафталатов являются малоэффективными пластификаторами.

При оценке эффективности действия пластификаторов необходимо учитывать и то, в каком физическом состоянии (высокоэластическом или стеклообразном) находится пластифицированный полимер. Рассмотрим случай, когда полярный пластификатор вводят в жесткоцепной полимер. Если такой полимер находится в высокоэластическом состоянии, при котором подвижность элементов макромолекул высока, молекулы пластификатора экранируют полярные группы полимера, уменьшая тем самым уровень межмолекулярного взаимодействия соседних цепей. При этом эффективность пластификатора тем больше, чем жестче цепь полимера. В присутствии пластификаторов температура стеклования таких полимеров, как ПММА и производные целлюлозы, может снижаться на $100 - 120^\circ\text{C}$ и материал сохраняет высокоэластичные свойства при более низких температурах, чем непластифицированный полимер. При этом так же, как у самого полимера, наблюдается частотная зависимость деформации и T_g . Чем больше частота, т. е. чем меньше время воздействия, тем выше T_g пластифицированной системы. Учитывая это, введение пластификаторов в такие полимеры широко используют в промышленности для улучшения их эластических свойств. Классическим примером является пластифицированный поливинилхлорид, из которого изготавливают эластичные трубки или эластичную изоляционную обкладку для электрических проводов. При пластификации нитрата ЦЛЗ получают эластичный материал – целлулоид.

Значительно менее эффективно пластификатор действует на полимеры с гибкими молекулами. Так, температура стеклования полярных гибкоцепных полимеров, например нитрильных каучуков, может быть снижена

только на 30 – 40°C, при этом каучук становится более морозостойким, а неполярных – всего на 10 – 20°C.

Если система полярный полимер – полярный пластификатор находится в стеклообразном состоянии, увеличение концентрации пластификатора может приводить к повышению уровня межмолекулярного взаимодействия как за счет уменьшения свободного объема полимера при температуре ниже T_g , так и за счет снижения локальной подвижности сольватированных пластификатором полярных групп. Это, в свою очередь, должно приводить к возрастанию динамического модуля упругости, скорости звука и в некоторых случаях прочности. Например, у поликарбонатов и некоторых других полярных полимеров наблюдается интересное явление, состоящее в увеличении прочности и модуля при снижении удлинения при разрыве и ударной вязкости при добавлении к ним некоторых, хорошо совмещающихся с ними веществ в количестве иногда до 40%. Поскольку все прочностные показатели изменяются в направлении, противоположном тому, которое наблюдается при внутримолекулярной пластификации, то это явление было названо *антипластификацией*. Наиболее эффективные пластификаторы – совместимые с полимерами вещества, содержащие хлор, азот, кислород и другие полярные атомы и имеющие высокую температуру стеклования.

Таким образом, один и тот же полярный пластификатор оказывает двойное действие на вязкоупругое поведение полимеров: при введении в жесткоцепной полярный полимер будет наблюдаться ослабление энергии межмолекулярного взаимодействия, если система полимер – пластификатор находится в высокоэластическом состоянии; и усиление эффективности межмолекулярного взаимодействия, если эта система находится в стеклообразном состоянии.

Однако следует помнить, что температура стеклования является мерой теплостойкости пластических масс, которая в присутствии пластификатора ухудшается, так как материал размягчается при более низкой температуре и имеет суженный температурный интервал вынужденной эластичности. Поэтому, если полимерный материал в условиях эксплуатации должен находиться в твердом состоянии, следует избегать добавления пластификаторов или вводить их в очень ограниченных количествах. В этом случае применение пластификатора, удобное технологически, может оказаться невыгодным для потребителя.

Введением пластификатора можно понизить T_g не только аморфных, но и кристаллических полимеров. При этом снижается и температура текучести, которая определяет технологические и другие свойства полимеров, поскольку их очень часто перерабатывают в текучем состоянии. У ряда полимеров температура текучести очень близка к температуре разложения и даже превышает ее. Поэтому понижение температуры текучести с помощью пластификатора технологически всегда очень выгодно.

7.3.5. Влияние пластификаторов на механические и диэлектрические свойства полимеров

Пластификатор выполняет свое назначение только при взаимодействии с макромолекулами полимера, что контролируется по изменению ряда свойств. Такими являются механические, диэлектрические, оптические и другие свойства системы полимер – пластификатор. Предполагается, что при оценке действия пластификатора должно быть известно отношение выбранной системы полимер – пластификатор к влияниям различных газообразных, жидких и твердых веществ, с которыми эта система может находиться в контакте, и особенно к влиянию температуры.

В настоящее время известно много методов, позволяющих достаточно точно оценить поведение пластификатора в сложной системе, но полное представление о поведении такой системы может дать лишь сопоставление результатов множества разнообразных измерений.

Главной целью применения пластификаторов является модификация *механических свойств* полимеров. При оценке эффективности действия пластификаторов в этом случае полезно исследовать предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, сопротивление удару, твердость, удельную ударную вязкость, предел прочности при изгибе, изменяя каждый раз при необходимости температуру испытания.

Доминирующее влияние на абсолютные значения величин предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и других показателей оказывает способ приготовления образцов полимер – пластификатор. Поэтому для сравнительных оценок действия пластификаторов необходимо сохранять одинаковые условия приготовления образцов и их испытаний.

Изменение прочности и других механических свойств полимера под влиянием добавленного пластификатора зависит от механизма пластификации. При внутримолекулярной пластификации по мере увеличения содержания пластификатора прочность и модуль упругости полимера непрерывно уменьшаются и возрастает эластичность (рис. 7.2). Наиболее эффективным принято считать тот пластификатор, который при наименьшем его содержании в смеси вызывает наибольшее относительное удлинение при разрыве при одновременном минимальном снижении предела прочности при растяжении.

Однако нередко случается, когда повышение содержания пластификатора не вызывает заметного увеличения относительного удлинения при разрыве, но приводит к значительному и относительно быстро прогрессирующему понижению предела прочности при растяжении. Таким образом, прямая пропорциональность удлинения и обратная пропорциональность предела прочности при растяжении от количества пластификатора, вве-

денного в полимер, – случайное явление, наблюдаемое только для некоторых систем.

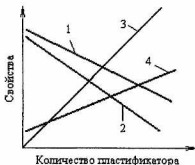


Рис. 7.2. Зависимость механических свойств полимеров от содержания пластификатора:
1 - прочность на разрыв; 2 - прочность на сжатие;
3 - прочность на удар; 4 - относительное удлинение при разрыве

При межструктурной пластификации малые добавки пластификатора могут вызвать повышение прочности и модуля, что объясняется увеличением подвижности надмолекулярных структур, способных при растяжении ориентироваться, а при более высоком содержании пластификатора эти показатели снижаются. Такое упрочнение наблюдается у резин на основе некоторых каучуков, ПВХ и ряда других жесткоцепных полимеров.

С понижением механической прочности в присутствии пластификатора связано понижение температуры хрупкости $T_{хр}$, температуры стеклования T_g и хрупкой прочности $\sigma_{хр}$, что отчетливо видно из рис. 7.3. Если бы наклон прямой зависимости вынужденной эластичности σ_e от температуры при этом не изменялся, то $T_{хр}$ понижалась бы. Однако опыт показывает, что в присутствии пластификатора кривая $\sigma_e = f(T)$ становится круче, поэтому $T_{хр}$ может даже повышаться. Интервал вынужденной эластичности при этом сужается. Например, смесь, содержащая 385 масс. ч. пластификатора (фталата) на 100 масс. ч. ПВХ, при высоких температурах обладает каучукоподобными свойствами, а при низких ведет себя как низкомолекулярное хрупкое стекло.

Снижение $T_{хр}$ достигается только при введении очень больших количеств пластификатора, т.е. ценой значительного уменьшения теплостойкости и прочности при низких температурах. Поэтому исключительно важным в последние годы становится синтез новых полимеров с высокой теплостойкостью и низкими температурами хрупкости.

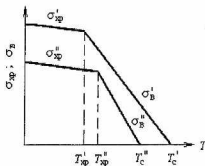


Рис. 7.3. Зависимость хрупкой прочности и предела вынужденной эластичности полимера от температуры (индекс с одним штрихом – непластифицированный, индекс с двумя штрихами – пластифицированный полимер)

Одним из самых очевидных действий пластификатора является повышение гибкости и понижение твердости полимеров. Однако до сих пор эти свойства не поддаются непосредственному точному измерению известными физическими методами, и поэтому ограничиваются только описанием их внешних проявлений.

Из рис. 7.4 видно, что введение пластификатора вызывает не только снижение T_c , но и температуры текучести. При этом вся термомеханическая кривая и область высокоэластической деформации смещаются к более низким температурам, что приводит к возрастанию морозостойкости материала. Это можно объяснить тем, что вязкость полимера при введении в него менее вязкого компонента, как правило, понижается (см. гл. 5) и, следовательно, система способна течь при более низкой температуре.

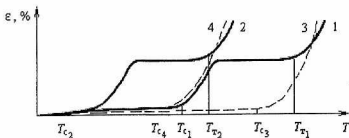


Рис. 7.4. Влияние пластификатора на термомеханическую кривую полимера:
 1 – непластифицированный полимер, гибкая цепь;
 2 – пластифицированный полимер, гибкая цепь;
 3 – непластифицированный полимер, жесткая цепь;
 4 – пластифицированный полимер, жесткая цепь

При таком смещении величина самого интервала $T_f - T_c$ может суживаться или расширяться. Если молекулы пластификатора сравнительно большие и прочно связываются с полимерной цепью, то они затрудняют поворот звеньев, одновременно удаляя макромолекулы друг от друга. Это вызывает повышение T_c , падение T_f и сужение интервала $T_f - T_c$. Пластификаторы с относительно небольшими молекулами, слабо связывающимися с макромолекулой, действуют в противоположном направлении, снижая T_c и почти не оказывая влияния на T_f , что приводит к расширению интервала $T_f - T_c$. Если же энергия взаимодействия пластификатора со звеньями полимерной цепи такая же, как между самими звеньями, пластификация не изменит потенциального барьера и, следовательно, T_c , хотя снизит T_f . Подобный эффект может наблюдаться у сильно полярных полимеров, когда барьеры настолько велики, что пластификатор не в состоянии существенно изменить их (рис. 7.4, кривые 3 и 4); в таких случаях роль пластификатора состоит только в раздвижении цепей макромолекул.

Чаще всего добавление пластификатора приводит к значительному снижению T_c , что позволяет придать полимеру гибкость и мягкость при очень низких температурах, т.е. повышает его морозостойкость. Например, при введении 40% масс. трикрезилфосфата в нитроцеллюлозу T_c снижается от +40 до -30°C , а в ацетилцеллюлозу – от +60 до -30°C . Пластификация кристаллических полимеров, снижая T_c в большей степени, чем $T_{пл}$, позволяет расширить интервал $T_{пл} - T_c$; сравнительно небольшое падение температуры плавления объясняется тем, что при этом изменяется состав окружающего кристаллы вещества, но не структура кристаллических областей.

Изменение T_c и T_f в зависимости от концентрации введенного пластификатора представлено на рис. 7.5. Из рисунка видно, что при небольшом содержании пластификатора T_c снижается более резко, чем T_f , и разность $T_f - T_c$ возрастает; при дальнейшем увеличении содержания пластификатора более резко снижается T_f , поэтому разность $T_f - T_c$ уменьшается, т.е. сокращается область высокоэластического состояния.

В присутствии некоторых пластификаторов разность $T_f - T_c$ сохраняется неизменной вплоть до определенной концентрации пластификатора, а затем также начинает уменьшаться.

При определенном содержании введенного пластификатора разность $T_f - T_c$ может стать равной нулю. Это означает, что T_f снизится до T_c и пла-

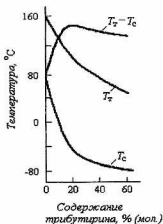


Рис. 7.5. Зависимость T_c , T_f и $(T_f - T_c)$ от состава для системы поливинилхлорид – трибутирин

стифицированный образец ни при каких температурах не обладает высокой эластичностью, так как температура его стеклования (она же T_g) при этом может быть очень низкой и материал при $T > T_g$ будет вязкой жидкостью. Например, пленки эфиров целлюлозы, содержащие до 40% трикрезилфосфата, отличаются хорошей эластичностью, но при дальнейшем увеличении количества пластификатора все отчетливее вырисовываются пластические свойства (остаточная деформация). На основании этого в производстве принято делить пластификаторы на ложные, которые, повышая пластичность, не увеличивают эластичность и морозостойкость, и истинные, усиливающие эти свойства. Например, парафин является ложным пластификатором для натурального каучука, а трикрезилфосфат – истинным пластификатором эфиров целлюлозы. Учитывая это, в полимер следует вводить такое количество пластификатора, в присутствии которого не будет наблюдаться значительного уменьшения разности $T_g - T_c$.

Применение полимеров в качестве изоляционных материалов обусловлено их высоким электрическим сопротивлением, низкой диэлектрической проницаемостью, малыми диэлектрическими потерями и стойкостью к действию высоких напряжений. Введение пластификатора, как правило, ухудшает *диэлектрические свойства* полимеров, поэтому следует внимательно выбирать в этом случае пластификаторы и их дозировку.

Изменение диэлектрической проницаемости ϵ' и максимума тангенса угла сегментальных диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ зависит от полярности пластификатора и его термодинамической совместимости с полимером. Если пластификатор истинно растворяется в полимере во всей области составов, то вязкость системы и время релаксации непрерывно уменьшаются. Следовательно, положение $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ непрерывно смещается в область более низких температур (рис. 7.6).

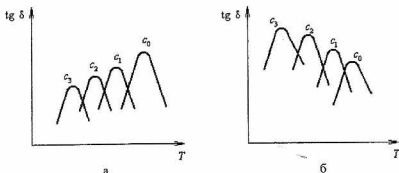


Рис. 7.6. Влияние неполярного (а) и полярного (б) пластификаторов на $\text{tg } \delta$ дипольно-сегментальных потерь при внутримолекулярной пластификации ($c_3 > c_2 > c_1 > c_0$)

При этом абсолютные значения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости зависят от полярности пластификатора, т.е. от его собственной диэлектрической проницаемости. При введении неполярных пластификаторов, диэлектрическая проницаемость которых мала, ϵ' и $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ системы уменьшаются (рис. 7.6, а), а введение полярных пластификаторов может привести к повышению диэлектрической проницаемости и $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ пластифицированной системы (рис. 7.6, б).

7.3.6. Теории пластификации

Несмотря на широкое практическое применение пластификаторов и наличие многочисленных методов оценки их действия, к сожалению, нет единой теории, которая могла бы объяснить все явления, возникающие в системах, состоящих из полимеров и пластификаторов. В настоящее время механизм пластификации пытаются трактовать со следующих позиций:

1) термодинамической теории, которая предполагает наличие взаимодействия между полимером и пластификатором;

2) теории смазывающего действия пластификаторов, согласно которой между макромолекулами полимера и молекулами пластификатора нет ни физического, ни химического взаимодействия.

Другими словами, в первом случае пластификация осуществляется на молекулярном уровне и наблюдается при наличии большого термодинамического сродства пластификатора к полимеру. Во втором случае пластификация протекает на надмолекулярном (структурном) уровне. Это два обособленных механизма пластификации.

При введении пластификаторов в полимер их распределение на поверхности или внутри агрегатов определяется изменением изобарно-изотермического потенциала системы. При молекулярном механизме пластификации увеличивается энтропия системы, а при распределении пластификатора между надмолекулярными структурами уменьшается свободная поверхностная энергия. Считается, что молекулярная пластификация отвечает энергетическому механизму, а межструктурная – кинетическому.

В настоящее время наиболее полно изучен *молекулярный механизм пластификации* полимеров. В работах последних лет процесс пластификации рассматривается как смешение жидкостей. При этом считают, что молекулы пластификатора, диффундирующие в полимер, вступают в определенное энергетическое взаимодействие с некоторыми группами макромолекул, образуя с ними своего рода сорбционные молекулярные соединения. Первая попытка теоретического рассмотрения данного механизма принадлежит С. Н. Журкову, который связывал этот процесс с механизмом стеклования полимеров. Он полагал, что стеклование, или «отвердевание» полимеров происходит в результате образования прочных межмолекулярных связей – «узлов» между макромолекулами. Пластификатор, введенный

в полимер, «блокирует» полярные группы и тем самым выключает их из взаимодействия друг с другом. Однако данная теория не может быть принята без оговорок, так как блокирование полярных групп соседних цепей осуществляется не только за счет полярной части молекул пластификатора, но и наличием достаточно большого углеводородного радикала, экранирующего эти группы. Вследствие этого между цепями полимера образуется меньшее количество узлов, что приводит к снижению температур стеклования, текучести и вторичных релаксационных переходов, а для некоторых систем – к переходу из стеклообразного состояния в высокоэластическое. В результате увеличивается деформационная способность полимерной системы, что выражается в снижении ее эффективной вязкости.

Таким образом, чем больше сорбируется полярных групп полимера, т.е. чем лучше пластификатор, тем значительнее снижение (депрессия) температуры стеклования (ΔT_c) и меньше вязкость системы. При этом депрессия температуры стеклования ΔT_c должна быть пропорциональна числу молей введенного пластификатора независимо от его формы и размеров:

$$\Delta T_c = \kappa \frac{c}{M} = \kappa n, \quad (7.1)$$

где c – концентрация пластификатора в системе;

M – молекулярная масса пластификатора;

κ – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы пластификатора;

n – число молей пластификатора.

Данная зависимость известна как *правило Журкова*, или *правило молярных концентраций*. Экспериментальный материал свидетельствует о том, что уравнение (7.1) достаточно строго соблюдается только в случае полярных низкомолекулярных соединений достаточно простого строения. Это отчетливо проявляется при пластификации неполярных или слабополярных полимеров неполярными или слабополярными пластификаторами, когда при наличии одних и тех же полярных групп в молекуле пластификатора изменение температуры стеклования полимера зависит от размера и формы молекул пластификатора. Например, при одинаковом числе углеродных атомов в молекуле линейные молекулы (n -гексан) смещают температуру стеклования полиизобутилена сильнее, чем циклические молекулы (циклогексан или бензол).

В связи с этим для пластификации малополярных и неполярных полимеров Каргиным и Малинским было предложено уравнение, которое получило название *правила объемных концентраций*:

$$\Delta T_c = \kappa \varphi_1, \quad (7.2)$$

где φ_1 – объемная доля пластификатора.

По мнению авторов, основную роль в этом случае играет не энергия взаимодействия полимера с пластификатором, а конформационные превращения цепей полимеров в растворе, сопровождающиеся изменением энтропии системы. Если в растворах объем, занятый растворителем, один и тот же для разных растворителей, то число конформаций, которые могут принять цепи, должно быть одинаковым. Поэтому при равной объемной доле применяемых растворителей или пластификаторов можно ожидать одинакового смещения T_g . Таким образом, снижение T_g должно быть пропорционально объемной доле пластификатора ϕ_1 .

Уравнение (7.2) справедливо не для всех даже неполярных систем, но оно совершенно правильно акцентирует внимание на то, что эффективность пластификаторов должна быть тесно связана с их удельным объемом, который, как известно, определяется свободным объемом системы.

Термин «свободный объем» применяют по отношению к жидкостям и твердым телам, в том числе и к полимерам. Однако разные авторы вкладывают в этот термин различный смысл. Чаще всего под свободным объемом любого тела V_f понимают *объем расширения*, который рассчитывают как разность между молярным объемом тела при данной температуре (V_T) и объемом 1 моля его при абсолютном нуле (V_0):

$$V_f = V_T - V_0 .$$

Такое представление было введено Я.И. Френкелем, который говорил об «избыточном объеме тела над его объемом при абсолютном нуле».

Молярный объем полимера V_T при данной температуре определяют dilatометрически или рассчитывают из данных по плотности, измеренной в пикнометрах. Можно пользоваться справочниками. Объем расширения V_f рассчитывают из данных по температурной зависимости удельного объема полимера ($V_{уд}$), а величину V_0 получают экстраполяцией зависимости вида $V_{уд} = f(T)$, представленной на рис. 7.7. Прямая AB соответствует изменению удельного объема жидкости с температурой. В точке B происходит фазовое превращение — образуется кристаллическая фаза, объем меняется скачкообразно до точки B (объем кристалла). При дальнейшем охлаждении объем меняется по прямой $BГ$, имеющей наклон меньше, чем прямая AB , т.е. объем кристалла изменяется с температурой меньше, чем объем жидкости. Это происходит потому, что при нагревании кристаллического тела изменяется только амплитуда колебаний атомов относительно их положений равновесия, а при нагревании жидкости, кроме того, изменяются и сами положения равновесия, что приводит к более заметным изменениям объема. Можно предположить, что термический коэффициент расширения останется таким же вплоть до абсолютного нуля, и экстрапо-

лизовать прямую $B\Gamma$ до $T = 0$. Разность между объемом тела при данной температуре и объемом при абсолютном нуле и есть объем расширения.

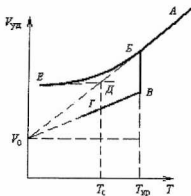


Рис. 7.7. Зависимость удельного объема тела от температуры

Существуют и другие методы оценки величины V_0 . Полученные с их помощью значения V_0 низкомолекулярных жидкостей отличаются на 2–3%. Поэтому можно считать, что для жидкостей значения V_0 установлены и, следовательно, можно подсчитать V_f .

Для полимеров определение V_0 значительно сложнее, ибо многие методы применить нельзя. При попытке экстраполяции значений объемов или плотностей полимера возникают трудности, связанные со стеклованием полимера. При этом объем изменяется по кривой *БЕ*. Наиболее точные данные могут быть получены из расчета внутренних давлений полимера, что требует измерений при высоких давлениях и температурах выше T_c полимера. Такие измерения были предприняты. При этом для полистирола было получено значение $V_0 = 0,82 \text{ см}^3/\text{г}$, или $85\text{--}88 \text{ см}^3$ на основной моль.

Как правило, введение пластификатора в полимер приводит к увеличению свободного объема системы, поскольку все полимерные системы при температуре стеклования характеризуются практически одинаковым значением относительного свободного объема

$$V_{\text{OTR}} = V_f/V_{\text{VL}}, \quad (7.3)$$

а весь свободный объем полученного раствора аддитивно складывается из свободных объемов компонентов (полимера и пластификатора). Представление о свободном объеме лежит в основе всех последующих теорий пластификации, которые дополняли и развивали созданную Журковым теорию модификации полимеров.

Гиббс и Ди Марцио при объяснении механизма пластификации впервые количественно показали, что эффективность действия пластификатора в значительной степени зависит от конформационного набора его молекул: чем более гибкой является молекула пластификатора, тем в большей степени снижается T_g полимера. При одинаковой гибкости молекул в гомологических рядах пластификаторов пластифицирующее действие понижается с увеличением их молекулярной массы, так как вещества с большими молекулами имеют более высокие температуры стеклования и, кроме того, их проникновение между молекулами полимера, особенно плотно упакованного, будет существенно затруднено. Так, Тиниус установил, что пластификаторы с длиной молекулы 25 Å и более практически утрачивают способность проникать между молекулами поливинилхлорида. Большое значение имеет также форма молекул пластификатора. Как правило, пластификаторы, имеющие удлиненные молекулы, лучше совмещаются с полимером и лучше пластифицируют, чем компактные и шарообразные.

Типовые задачи

Современная система преподавания в вузе требует активизации учебно-творческой деятельности и нахождения новых творческих приемов по повышению качества учебного процесса. Создание автоматизированного учебного курса «Растворы полимеров» позволит, с одной стороны, повысить качество подготовки специалистов за счет индивидуализации обучения, возможности саморегулирования студентами учебной деятельности при изучении теоретического материала, выполнении заданий и решении задач, а с другой стороны, дает возможность преподавателю проконтролировать важные моменты учебной деятельности каждого обучаемого, зарегистрировать ошибки, определить их характер и устранить причины, обусловившие их появление. И, наконец, способствует, длительной положительной мотивации и саморегулируемому творческому характеру деятельности.

Созданный АУК содержит в общей сложности 150 тестов, более 200 графических и текстовых комментариев. Тесты в основном выборочного типа. Каждый тест содержит в среднем 6 ответов, что позволяет уменьшить процесс угадывания. При разработке тестов была использована общая методика. В зависимости от уровня усвоения учебного материала различают тесты первого, второго и третьего уровней.

К тестам *первого уровня* ($\alpha = 1$) относят тесты, выявляющие репродуктивную деятельность с помощью внешней опоры, в качестве которой выступают сами объекты, по которым задаются вопросы. Это могут быть задания на *опознание, различие, классификацию*. Общее количество тестов этого уровня – 24.

Примеры тестов первого уровня

*** *Вопрос по теме «Классификация растворов полимеров»* ***

Какая величина, согласно П. Дебаю, служит структурным критерием разделения растворов полимеров на разбавленные и концентрированные?

- 1) Молярная доля полимера в растворе.
- 2) Процентное содержание полимера в растворе.
- 3) Величина, обратная характеристической вязкости раствора.
- 4) Молярная доля растворителя в растворе.
- 5) Массовая доля растворителя в растворе.

Основным критерием классификации растворов полимеров служит их концентрация. Кроме этого, большое значение имеют такие факторы, как величина макромолекулы (степень полимеризации), наличие в ней полярных групп, способных образовывать прочные межмолекулярные контакты типа водородных связей, специфическое взаимодействие полимера с растворителем, релаксационные свойства системы и т. д.

По П. Дебаю, в качестве критерия перехода от разбавленного к умеренно концентрированному раствору полимера может быть использована характеристическая вязкость $[\eta]$, значение которой пропорционально объему макромолекулярного клубка. Раствор можно считать разбавленным, если для него соблюдается соотношение $c \ll 1/[\eta]$. Данное неравенство означает, что объем раствора, занятый макромолекулами, значительно меньше общего объема раствора. Раствор считают умеренно концентрированным при условии, если $c \approx 1/[\eta]$, и концентрированным при $c \gg 1/[\eta]$.

Правильный ответ: № 3.

*****Вопрос по теме «Растворение и набухание полимеров»*****

Целлюлоза не растворима в воде; метилцеллюлоза водорастворима. Превращение целлюлозы в метилцеллюлозу сопровождается следующими факторами:

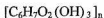
- а) увеличением молекулярной массы полимера;
- б) повышением гидрофобности макромолекул;
- в) снижением количества водородных связей между макромолекулами.

Какие из этих факторов обуславливают водорастворимость метилцеллюлозы?

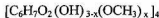
- | | | |
|--------------|----------|-------------|
| 1) только в; | 3) а, в; | 5) в, г; |
| 2) а, б; | 4) б, в; | 6) а, в, г. |

Комментарий к вопросу

Рассматриваемые соединения имеют следующие формулы:



целлюлоза



метилцеллюлоза

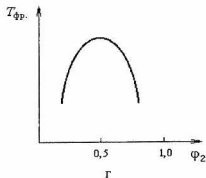
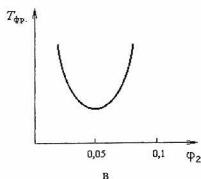
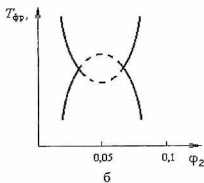
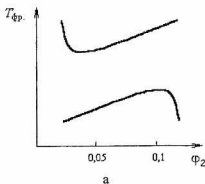
Большое количество ОН-групп и регулярность построения макромолекулы целлюлозы обуславливают возникновение межмолекулярных водородных связей, прочно соединяющих полимерные цепи между собой. Поэтому целлюлоза не растворима в воде.

Число замещенных ОН-групп на простые эфирные группы $-\text{OCH}_3$ в 100 элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы может достигать 300 при получении метилцеллюлозы, что уменьшает количество межмолекулярных связей и обеспечивает ее водорастворимость.

Правильный ответ: № 1.

*****Вопрос по теме «Фазовое равновесие в системе полимер - растворитель»*****

Какого типа фазовые диаграммы, т.е. зависимости температуры фазового расслоения системы от объемной доли полимера, характерны для бинарной системы полимер – растворитель?



- 1) а, б, в;
- 2) а, б, г;
- 3) б, в, г;
- 4) а, в, г;

- 5) а, б, в, г;
- 6) в, г;
- 7) а, г;
- 8) ни одна из приведенных диаграмм.

Комментарий к вопросу

Главная особенность фазовых диаграмм систем полимер – растворитель заключается в том, что они сильно смещены в область низких концентраций полимера (до 0,1 об. доли). Установлено также, что форма и расположение кривых на диаграмме не зависят от способа достижения состояния равновесия в системе (нагрев или охлаждение раствора), поэтому такие системы должны подчиняться правилу фаз Гиббса, что является доказательством их термодинамической устойчивости. И, наконец, необходимо отметить трудоемкость получения диаграмм фазового расслоения для бинарной смеси полимер – растворитель, которая вызвана длительным установлением равновесия в таких системах (до нескольких суток), так как благодаря гибкости и большим размерам макромолекулы могут одновременно входить в состав нескольких ассоциатов разными своими участками. Поскольку размеры молекул полимера значительно превышают размеры молекул растворителя, состав на фазовых диаграммах выражают в массовых или объемных, но не в мольных долях.

Для систем полимер – растворитель характерны следующие фазовые диаграммы:

- а) система с $ВКТР < НКТР$;
- б) система, для которой критическая температура не наблюдается;
- в) система с $НКТР$ – нижней критической температурой расслоения, ниже которой для бинарной смеси сохраняется однофазность при любых произвольных изменениях температуры и концентрации;
- г) фазовая диаграмма с $ВКТР$ – верхней критической температурой расслоения – не соответствует бинарной системе полимер – растворитель, так как она существенно смещена вправо в область высоких концентраций.

Правильный ответ: № 1.

***** Вопрос по теме «Концентрированные растворы и студни полимеров» *****

Общими признаками студней и концентрированных растворов полимеров являются:

- а) наличие агрегатов или ассоциатов макромолекул;
- б) низкие значения средней степени ассоциации;

- в) отсутствие взаимодействия между макромолекулами;
- г) лабильность ассоциатов;
- д) отсутствие способности к течению.

- | | |
|-------------|-------------|
| 1) а, в; | 4) а, б, г; |
| 2) а, б, д; | 5) а, г; |
| 3) а, д; | 6) б, г. |

Комментарий к вопросу

В определенных условиях (при высокой молекулярной массе или концентрации, низкой температуре, отсутствии перемешивания) возможно взаимодействие между различными ассоциатами, присутствующими в растворе, или соединение их между собой проходными цепями, входящими одновременно в состав разных ассоциатов. В этом случае в концентрированном растворе образуется пространственная сетка из взаимосвязанных ассоциатов. Если между макромолекулами возникают прочные водородные связи, также приводящие к образованию пространственной сетки, то при переходе в область ограниченной совместимости может происходить застуднение раствора полимера и образование гетерогенной двухфазной системы с коллоидными размерами частиц одной из фаз; при этом жидкие растворы переходят в твердое состояние – гели или студни.

Основной характерной особенностью студней является их *неспособность к течению и растворению*. Момент, когда растворы теряют текучесть и превращаются в студень, называется *точкой гелеобразования*. Студни образуются также при молекулярном диспергировании низкомолекулярной жидкости в пространственно-сшитом полимере, в результате его самопроизвольного ограниченного набухания, при трехмерной полимеризации или поликонденсации в растворе, в процессе химических реакций сшивания в присутствии растворителей. Студни могут содержать до 99% растворителя, но обычно концентрация полимера в них составляет 10 – 20%.

Правильный ответ: № 3.

*****Вопрос по теме «Системы полимер – низкомолекулярная жидкость»*****

Какие из предложенных систем являются растворами полимеров:

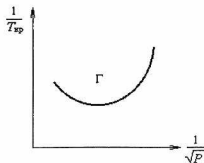
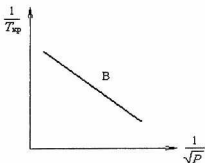
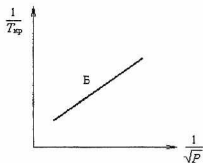
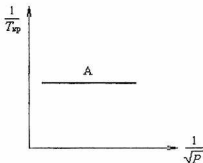
- а) полистирол – м-крезол – ацетон;
- б) полистирол – этиллаурат – н-бутиловый спирт;
- в) четвертичные аммониевые основания – ацетиленхлорид – ксилол;

- г) четыреххлористый углерод – полиизобутилен – метилизобутират;
 д) толуол – полистирол – натуральный каучук?

- | | |
|----------------|-------------------|
| 1) а, в, д; | 4) в, г; |
| 2) а, б, г, д; | 5) а, б; |
| 3) а, б, г; | 6) а, б, в, г, д. |

*****Вопрос по теме «Фазовое равновесие в системе полимер – растворитель»*****

Какого типа зависимость, из приведенных на рисунке, отвечает системе полимер – растворитель с верхней критической температурой растворения $[T_{кр}]$? $P \gg 1$ – степень полимеризации полимера.



- | | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| 1) Б; | 2) В; | 3) Г; | 4) А. |
|-------|-------|-------|-------|

***** Вопрос по теме «Фазовое равновесие в системе полимер – растворитель» *****

Система полимер – растворитель имеет верхнюю (ВКТР) и нижнюю (НКТР) критические температуры растворения. Причем ВКТР < НКТР. Какое отклонение от идеального поведения наблюдается для этой системы в области температур между ВКТР и ближайшей θ -температурой?

- | | |
|-------------------|---|
| 1) положительное; | 3) нет отклонения; |
| 2) отрицательное; | 4) нельзя ответить однозначно, не зная природы полимера и растворителя. |

***** Вопрос по теме «Концентрированные растворы полимеров» *****

Какие факторы способствуют увеличению размеров ассоциатов в концентрированных растворах полимеров:

- а) увеличение температуры;
- б) увеличение концентрации раствора;
- в) уменьшение концентрации раствора;
- г) наличие у полимера и растворителя полярных групп;
- д) снижение температуры;
- е) увеличение времени релаксации?

- | | |
|----------------|-------------|
| 1) а, б, г; | 4) б, г; |
| 2) а, в, г, е; | 5) б, е; |
| 3) б, д, е; | 6) а, в, е. |

***** Вопрос по теме «Студни» *****

Что понимают под явлением «плавления студня II рода»:

- 1) процесс перехода студня в жидкое состояние, сопровождающийся разрушением ковалентных связей пространственного каркаса;
- 2) процесс перехода студня в жидкое состояние, вызванный повышением температуры и сопровождающийся разрушением поперечных нековалентных связей между макромолекулами;
- 3) выделение жидкости из студня, вызванное изменением внешних условий либо дополнительным сшиванием;

4) разделение полимера на части (фракции), более или менее однородные по молекулярной массе, степени стереорегулярности (для гомополимеров) или составу (для сополимеров);

5) изменение свойств (в частности, падение жесткости, прочности и износостойкости) полимерных материалов при многократном циклическом нагружении?

Тесты *второго уровня* основаны на воспроизведении ранее усвоенных знаний по памяти от буквальных понятий до решения типовых задач (репродуктивная деятельность без внешней опоры). Это тесты *подстановки, конструктивные тесты, типовые задачи*. Общее количество тестов этого уровня – 126.

Примеры тестов второго уровня

*** Вопрос по теме «Растворение и набухание полимеров» ***

Образцы полистирола (А) и полиизобутилена (Б) с одинаковой степенью сшивки набухают при одинаковой температуре и в течение одинакового промежутка времени в толуоле.

Каково соотношение между степенями набухания α этих образцов?

- 1) $\alpha(A) > \alpha(B)$;
- 2) $\alpha(A) < \alpha(B)$;
- 3) $\alpha(A) = \alpha(B)$;
- 4) нельзя ответить однозначно, не зная молекулярной массы образцов;
- 5) соотношение определяется термодинамическим сродством полимера и растворителя;
- 6) соотношение определяется фазовым состоянием полимера.

Комментарий к вопросу

Полистирол, как ароматический полимерный углеводород, способен к образованию π -комплексов, т.е. комплексов, образованных подвижными π -электронами ароматических колец и свободными орбиталями молекул растворителя, в том числе и молекул ароматических растворителей, например, толуола, близкого к нему по полярности. Поэтому между ними существует высокое термодинамическое сродство, и при прочих равных условиях степень набухания полистирола (А) будет больше степени набухания полиизобутилена (Б). Последний относится к неполярным полимерным углево-

дородам алифатического ряда, которые растворяются и набухают только в предельных низкомолекулярных углеводородах или в их смесях (бензин).

Правильный ответ: № 1.

*** Вопрос по теме «Давление пара над растворами полимеров» ***

Если измерить относительное понижение давления пара растворителя над раствором гибкоцепного полимера в хорошем растворителе $[(p_0 - p_1)/p_0]_{\text{п.}}$ и над раствором низкомолекулярного аналога $[(p_0 - p_1)/p_0]_{\text{н.а.}}$ в том же растворителе и при той же массовой концентрации раствора, где p_0 – давление пара чистого растворителя, p_1 – давление пара растворителя над раствором, то:

- 1) $[(p_0 - p_1)/p_0]_{\text{п.}} < [(p_0 - p_1)/p_0]_{\text{н.а.}}$;
- 2) $[(p_0 - p_1)/p_0]_{\text{п.}} > [(p_0 - p_1)/p_0]_{\text{н.а.}}$;
- 3) $[(p_0 - p_1)/p_0]_{\text{п.}} = [(p_0 - p_1)/p_0]_{\text{н.а.}}$;
- 4) нельзя ответить однозначно, не зная размера сегмента.

Комментарий к вопросу

Коноваловым было показано, что давление пара над чистым растворителем всегда больше, чем давление пара растворителя над раствором, т.е. $p_0 > p_1$. Для идеальных растворов по закону Рауля

$$\frac{p_1}{p_0} = N_1, \quad \text{а} \quad N_2 = 1 - \frac{p_1}{p_0} = \frac{p_0 - p_1}{p_0}.$$

При одной и той же массовой концентрации полимера (п.) и низкомолекулярного аналога (н. а.) $N_1 \gg N_2$, так как $M_1 \ll M_2$. Поэтому отрицательные отклонения от закона Рауля в случае полимера будут значительно меньше, чем в случае низкомолекулярного аналога, т. е.

$$[(p_0 - p_1)/p_0]_{\text{п.}} < [(p_0 - p_1)/p_0]_{\text{н.а.}}$$

Правильный ответ: № 1

***** Вопрос по теме «Гидродинамические свойства растворов полимеров» *****

M_η – вискозиметрически определенная молекулярная масса полимера, M_w – молекулярная масса, определенная методом светорассеяния в том же растворителе. Выбрать правильное соотношение для полидисперсного жесткоцепного полимера, макромолекулы которого имеют конформацию палочки.

- | | |
|---------------------|---|
| 1) $M_\eta > M_w$; | 3) $M_\eta = M_w$; |
| 2) $M_\eta < M_w$; | 4) нельзя ответить однозначно, не зная природы полимера и растворителя. |

Комментарий к вопросу

В случае полидисперсного полимера молекулярная масса, определяемая по уравнению Марка – Хаувинка – Куна

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

является средневязкостной (\overline{M}_η). Учитывая, что вязкость разбавленного раствора является аддитивным свойством и что константы K и α не зависят от молекулярной массы, для раствора полидисперсного полимера можно написать:

$$\eta_{ya} = \sum_i (\eta_{ya})_i = \sum_i K M_i^\alpha c_i = K \overline{M}_\eta^\alpha c,$$

откуда

$$\overline{M}_\eta = \left[\frac{\sum_i c_i M_i^\alpha}{c} \right]^{1/\alpha} = \left[\sum_i \omega_i M_i^\alpha \right]^{1/\alpha} = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha},$$

где α – показатель для данной системы полимер – растворитель (при определенной температуре), связанный с конформацией макромолекулы в растворе и зависящий от всех факторов, влияющих на конформацию цепи.

Среднемассовая молекулярная масса, определенная методом светорассеяния, выражается соотношением

$$\overline{M}_w = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \right] = \sum_i \omega_i M_i.$$

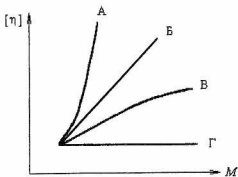
Сопоставляя оба уравнения, можно заключить, что только в частном случае при $\alpha = 1$ $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w$. Практически \overline{M}_η отклоняется от \overline{M}_w не более чем на 10 – 20%; при этом расхождение зависит от наличия боковых групп и степени разветвленности цепи полимера.

В зависимости от значений константы α средневязкостная молекулярная масса может принимать различные значения: при $\alpha < 1$ (гибкие макромолекулы в хороших, плохих или θ -растворителях) $\overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$; при $1 < \alpha \leq 1,7$ (жесткие макромолекулы, т.е. протекаемые клубки) $\overline{M}_z > \overline{M}_\eta > \overline{M}_w$. Поэтому можно сделать вывод, что средневязкостная молекулярная масса будет больше средневесовой молекулярной массы $\overline{M}_\eta > \overline{M}_w$, так как для палочкообразных частиц $\alpha = 2$.

Правильный ответ: № 1.

***** Вопрос по теме «Гидродинамические свойства растворов полимеров» *****

Как зависит характеристическая вязкость раствора полимера от молекулярной массы полимера, если для этого полимера справедливо соотношение: $\overline{M}_n < \overline{M}_\eta = \overline{M}_w$, где \overline{M}_n – среднечисловая, \overline{M}_η – средневязкостная, \overline{M}_w – среднемассовая молекулярные массы?



1) В;

2) Г;

3) А;

4) Б.

Зависимость характеристической вязкости раствора полимера $[\eta]$ от его молекулярной массы обычно выражают эмпирическим уравнением Марка – Хаувинка – Куна:

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

где K и α – константы для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре.

Кривая А характерна для палочкообразных частиц, когда $\alpha = 2$. Это высокополярные полимеры с сильным межмолекулярным взаимодействием. Вязкость растворов таких частиц аномально возрастает с увеличением молекулярной массы.

Для клубков, через которые молекулы растворителя протекают свободно, характеристическая вязкость пропорциональна молекулярной массе в первой степени (кривая Б). Практически это возможно только в тех случаях, когда параметр α в уравнении Марка – Хаувинка – Куна, характеризующий конформацию цепи, равен единице (жесткие макромолекулы). При этом $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w = \overline{M}_n$.

Кривая В характерна для растворов полимеров, в которых гибкие линейные макромолекулы представляют собой рыхлые клубки, включающие 95 – 98% «хорошего» растворителя. Такие клубки, перемещаясь в потоке, вращаются вместе с включенным в них растворителем. Поэтому их можно принять условно непроницаемыми для растворителя.

Прямая Г характерна для растворов очень компактных сплошных не взаимодействующих частиц, когда характеристическая вязкость определяется только плотностью вещества и не зависит от молекулярной массы и размеров частиц. Такие системы подчиняются уравнению Эйнштейна.

Правильный ответ: № 4.

***** Вопрос по теме «Гидродинамические свойства растворов полимеров» *****

Какая из кривых турбидиметрического титрования, т.е. зависимости оптической плотности раствора (D) от объемной доли осадителя (ϕ), соответствует раствору полимерного образца, представляющего собой смесь полимера с молекулярной массой 10^6 (80% по массе) и того же полимера с молекулярной массой 10^4 (20% по массе)?



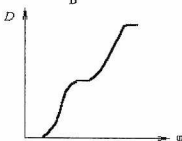
А



Б



В



Г

1) Б;

2) В;

3) Г;

4) А.

Комментарий к вопросу

Турбидиметрическое титрование состоит в измерении мутности раствора полимера при постоянном добавлении к нему осадителя. Если раствор достаточно разбавлен, то частицы полимера, выделяющегося при добавлении осадителя, на некоторое время образуют кинетически устойчивую суспензию и вызывают помутнение раствора. По мере добавления осадителя мутность возрастает до тех пор, пока не выделится весь полимер. Результаты титрования представляют в виде зависимости оптической плотности раствора от объемной доли осадителя.

Метод турбидиметрии основан на двух главных допущениях. Во-первых, принимается, что количество осадителя, необходимое для начала выделения полимера (порог осаждения), зависит от концентрации полимера в момент выделения и от его молекулярной массы. Во-вторых, полагают, что мутность раствора пропорциональна количеству выделяющегося полимера и что при добавлении небольшого количества осадителя увеличение мутности связано только с выделением макромолекул определенной длины. Последнее допущение справедливо лишь в том случае, если разме-

ры частиц выделяющегося полимера остаются неизменными в течение всего титрования.

На самом деле в процессе титрования степень набухания выделившихся частиц может изменяться, так как она зависит от состава смеси растворитель – осадитель. Кроме того, возможны агрегация и коагуляция частиц. Поэтому мутность обычно зависит от условий проведения эксперимента: от скорости добавления осадителя, объема добавляемых порций, скорости перемешивания раствора и др.

Метод турбидиметрического титрования широко используется для качественной характеристики ММР, при подборе систем растворитель – осадитель для препаративного фракционирования, при оценке изменений, происшедших в полимере под влиянием внешних воздействий (тепла, света, механических напряжений и др.), для качественной оценки ММР, иногда достаточной при изучении механизма полимеризации и т. д.

В данной задаче кривая турбидиметрического титрования будет иметь две «ступеньки», так как образец полимера состоит из двух фракций.

Первой при титровании будет осаждаться самая тяжелая фракция с молекулярной массой $M = 1000000$, второй – легкая с $M = 10000$. Однако тяжелая фракция составляет 80% от массы полимера, поэтому объемная доля осадителя будет больше, чем для фракции с меньшей молекулярной массой, которая составляет 20% по массе.

Правильный ответ: № 1.

***** Вопрос по теме «Гидродинамические свойства растворов полимеров» *****

Молекулярные массы фракций полимера равны 100000 и 1000000, логарифмы характеристических вязкостей этих фракций, соответственно, – 0,1 и 0,6. Определить параметр a уравнения Марка – Хауинка – Куна.

- | | |
|---------|---------|
| 1) 0,5; | 3) 1,0; |
| 2) 0,8; | 4) 1,8. |

Комментарий к вопросу

Представляем уравнение Марка – Хауинка – Куна в логарифмической форме:

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M, \quad (1)$$

откуда
$$\alpha = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\lg M} . \quad (2)$$

Тогда
$$\alpha_1 = \frac{0,1 - \lg K}{\lg 10^5}, \quad \alpha_2 = \frac{0,6 - \lg K}{\lg 10^6} .$$

Поскольку полимер один и тот же, то $\alpha_1 = \alpha_2$, т. е.

$$\frac{0,1 - \lg K}{5} = \frac{0,6 - \lg K}{6}, \quad \text{а} \quad \lg K = -2,4 .$$

Подставляя рассчитанное значение K в уравнение (2), получим:

$$\alpha = \frac{0,1 + 2,4}{5} = 0,5 .$$

Правильный ответ: № 1.

***** Вопрос по теме «Гидродинамические свойства растворов полимеров»*****

Рассчитать величину статистического сегмента для некоторого полимера с молекулярной массой 80 000, для которого характеристическая вязкость в θ -растворителе $[\eta]_{\theta} = 28,4 \text{ см}^3/\text{г}$, молекулярная масса мономерного звена – 100, проекция мономерного звена на ось макромолекулы составляет 3 Å. Постоянную Флори принять равной $2,84 \cdot 10^{23}$ в системе СГС.

- | | |
|---------------|---------------|
| 1) 5 – 9 Å; | 4) 30 – 39 Å; |
| 2) 10 – 19 Å; | 5) 40 – 49 Å; |
| 3) 20 – 29 Å; | 6) 50 – 59 Å. |

Комментарий к вопросу

Равновесную гибкость цепи полимера можно охарактеризовать величиной *статистического термодинамического сегмента Куна* b , который определяется по формуле:

$$b = \frac{\overline{h_{\theta}^2}}{nl \sin \alpha_B / 2} ,$$

где $\overline{h_{\theta}^2}$ – квадрат расстояния между концами цепи в θ -условиях;

n – количество звеньев в цепи полимера, $n = \frac{M}{M_0} = \frac{80000}{100} = 800$;

l – длина одного звена макромолекулы;

α_B – валентный угол.

Применяя формулу Флори-Фокса для характеристической вязкости раствора полимера в θ -растворителе

$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{(\bar{h}_{\theta}^2)^{3/2}}{M},$$

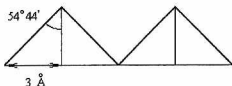
находим величину квадрата расстояния между концами цепи (\bar{h}_{θ}^2) :

$$(\bar{h}_{\theta}^2)^{3/2} = \frac{[\eta]_{\theta} M}{\Phi}.$$

Подставляя известные величины, получим:

$$(\bar{h}_{\theta}^2) = \left[\frac{28,4 \cdot 80000}{2,84 \cdot 10^{23}} \right]^{2/3} = \left[\frac{8}{10^{18}} \right]^{2/3} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ см} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ м}$$

Схематично полимерную цепь можно представить как плоский транс-зигзаг с валентным углом $\alpha_B \cong 109^{\circ}28'$:



Тогда статистический сегмент Куна будет равен:

$$b = \frac{4 \cdot 10^{-14}}{3 \cdot 10^{-8} \cdot 800 \cdot 0,816} = 0,204 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 20,4 \text{ Å}.$$

Правильный ответ: № 3.

***** Вопрос по теме «Гидродинамические свойства растворов полимеров» *****

Как изменяется характеристическая вязкость раствора полимера с повышением температуры, если данная система полимер – растворитель имеет только нижнюю критическую температуру растворения (см. разд. 2.3, рис. 2.6) ?

- 1) увеличивается;
- 2) уменьшается;
- 3) изменяется экстремально;
- 4) нельзя ответить однозначно.

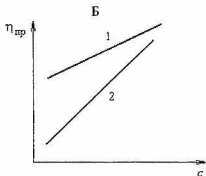
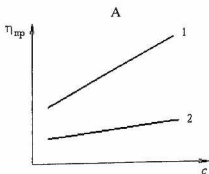
Комментарий к вопросу

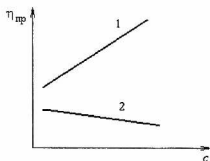
Если система полимер – растворитель характеризуется НКТР – нижней критической температурой растворения, то по мере повышения температуры сродство между макромолекулами полимера и растворителя понижается и возрастает роль внутримолекулярного полимер – полимерного взаимодействия. Это приводит к образованию более компактных сферических конформаций макромолекул и к уменьшению $[\eta]$ раствора.

Правильный ответ: № 2.

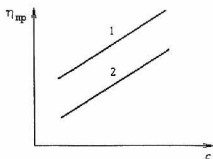
***** Вопрос по теме «Гидродинамические свойства растворов полимеров» *****

Какой график соответствует зависимостям приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) от концентрации (c) раствора для двух фракций (1 и 2) полимера с молекулярными массами $M_1 > M_2$ в одном и том же растворителе?





В



Г

1) А;

2) Б;

3) В;

4) Г.

Комментарий к вопросу

Зависимость вида $\eta_{уд}/c = f(c)$ описывается уравнением Хаггинса:

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + K'[\eta]^2 c. \quad (1)$$

Это прямая, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный характеристической вязкости $[\eta]$, а тангенс угла ее наклона соответствует произведению $(K'[\eta]^2)$, где K' – вискозиметрическая константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие макромолекул полимера с растворителем.

Характеристическая вязкость раствора полимера $[\eta]$ определяется уравнением Марка – Хаувинка – Куна:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (2)$$

где α – показатель, связанный с конформацией макромолекул в растворе.

По условию, $M_1 > M_2$, тогда $[\eta]_1 > [\eta]_2$, а тангенсы угла наклона прямых

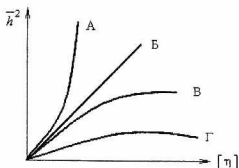
$$K'[\eta]_1^2 > K'[\eta]_2^2,$$

что соответствует графическим зависимостям, приведенным на рисунке А.

Правильный ответ: № 1.

***** Вопрос по теме «Гидродинамические свойства растворов полимеров» *****

Какая кривая характеризует зависимость квадрата среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы (\bar{h}^2) от величины характеристической вязкости $[\eta]$ раствора гибкоцепного полимера?



- 1) В; 2) Г; 3) А; 4) Б;
5) ни одна из представленных кривых.

Комментарий к вопросу

Гибкие макромолекулы в растворе представляют собой рыхлые клубки, которые, перемещаясь в потоке, вращаются вместе с включенным в них растворителем. Поэтому их можно принять условно непроницаемыми для растворителя. Применяя формулу Флори – Фокса для раствора такого полимера в хорошем растворителе, получим:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M},$$

где Φ – постоянная Флори для всех полимеров и любых растворителей;
 M – молекулярная масса полимера;
 α – коэффициент набухания макромолекулы.

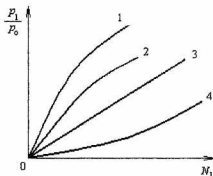
Следовательно, квадрат расстояния (\bar{h}_0^2) пропорционален величине $[\eta]^{2/3}$ и справедлива зависимость, иллюстрируемая кривой В.

Правильный ответ: № 1.

***** Вопрос по теме «Давление пара над растворами полимеров» *****

На рисунке приведены зависимости относительного давления пара растворителя над раствором полимера (p_1/p_0) от молярной доли растворителя для раствора одного и того же полимера в разных растворителях.

Как изменяется термодинамическое качество растворителя при переходе от системы 1 к системе 4? p_0 – давление пара чистого растворителя, p_1 – давление пара растворителя над раствором.



- 1) улучшается;
- 2) ухудшается;
- 3) сначала улучшается, потом ухудшается;
- 4) сначала ухудшается, потом улучшается;
- 5) нельзя ответить однозначно, не зная природы полимера и растворителя.

***** Вопрос по теме «Давление пара над растворами полимеров» *****

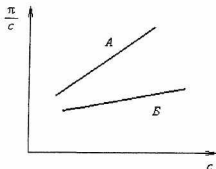
Энергия смешения Гиббса для системы полимер – растворитель больше энергии смешения Гиббса для идеального раствора ($\Delta G_{см} > \Delta G_{см.ид}$). Каково соотношение между величиной относительного понижения давления пара растворителя над раствором $[(p_0 - p_1)/p_0]$ и молярной долей полимера (N_2) в растворе? p_0 – давление пара чистого растворителя; p_1 – давление пара растворителя над раствором.

- 1) $(p_0 - p_1)/p_0 < N_2$;
- 2) $(p_0 - p_1)/p_0 > N_2$;
- 3) $(p_0 - p_1)/p_0 = N_2$;
- 4) нельзя ответить однозначно, не зная природы полимера и растворителя.

***** Вопрос по теме «Осмотическое давление
растворов полимеров» *****

На рисунке даны зависимости приведенного осмотического давления от концентрации раствора для двух образцов (А и Б) одного и того же полимера в разных растворителях.

Каково соотношение между вторыми вириальными коэффициентами (A_2) растворов и молекулярными массами (M) образцов?



- | | |
|--|--|
| 1) $A_2(A) > A_2(B)$, $M(A) = M(B)$; | 5) $A_2(A) > A_2(B)$, $M(A) > M(B)$; |
| 2) $A_2(A) = A_2(B)$, $M(A) > M(B)$; | 6) $A_2(A) > A_2(B)$, $M(A) < M(B)$; |
| 3) $A_2(A) < A_2(B)$, $M(A) = M(B)$; | 7) $A_2(A) = A_2(B)$, $M(A) < M(B)$; |
| 4) $A_2(A) < A_2(B)$, $M(A) > M(B)$; | 8) $A_2(A) < A_2(B)$, $M(A) < M(B)$. |

***** Вопрос по теме «Осмотическое давление
растворов полимеров» *****

Какова размерность второго вириального коэффициента A_2 ?

- | | |
|---|---|
| 1) $(\text{моль} \cdot \text{см}^3) / (\text{г}^2)$; | 3) $(\text{г}^2) / (\text{моль} \cdot \text{см}^3)$; |
| 2) безразмерная величина; | 4) $(\text{л} \cdot \text{атм}) / (\text{моль} \cdot \text{К})$. |

***** Вопрос по теме «Осмотическое давление
растворов полимеров» *****

Осмотическое давление некоторого полимера в θ -растворителе при 27 градусах Цельсия и концентрации полимера 0,5 г/дл равно 0,003 атм. Какова молекулярная масса этого полимера?

Газовая постоянная $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{моль} \cdot \text{К})$.

- 1) 40 000 – 50 000;
- 2) 20 000 – 39 000;
- 3) 4 000 – 19 000;
- 4) 1 000 – 3 000;

5) 51 000 – 68 000.

- 6) нельзя рассчитать по этим данным, не зная природы полимера и растворителя.

***** Вопрос по теме «Невозмущенные размеры макромолекул»*****

Какая из кривых турбидиметрического титрования (см. рис. к задаче на стр. 169) соответствует раствору полимерного образца, представляющего собой смесь полимера с молекулярной массой 10^4 (80% по массе) и того же полимера с молекулярной массой 10^5 (20% по массе)?

- 1) В;
- 2) Г;
- 3) А;
- 4) Б.

***** Вопрос по теме «Невозмущенные размеры макромолекул»*****

Рассчитать невозмущенные размеры – расстояние между концами цепи (в ангстремах) полимера с молекулярной массой 300 000, если характеристическая вязкость его в некотором растворителе равна $25,56 \text{ см}^3/\text{г}$, параметр α уравнения Марка – Хаувинка – Куна для этой системы равен 0,5. Постоянную Флори принять равной $2,84 \cdot 10^{23}$ в системе СГС.

- 1) 300 – 399 Å;
- 2) 200 – 299 Å;
- 3) 100 – 199 Å;

- 4) 400 – 499 Å;
- 5) 500 – 599 Å;
- 6) 600 – 699 Å.

***** Вопрос по теме «Гидродинамические свойства растворов полимеров»*****

Вычислить степень полидисперсности образца некоторого полимера, если характеристическая вязкость его в одном растворителе равна $1,2 \text{ дл/г}$, а в другом – $0,45 \text{ дл/г}$.

Параметры уравнения Марка – Хаувинка – Куна для раствора этого полимера в первом растворителе: $K = 0,00012$, $\alpha = 0,8$; при той же температуре во втором растворителе: $K = 0,00015$, $\alpha = 0,5$.

- 1) 1,10 – 1,19;
- 2) 1,20 – 1,29;

- 5) 1,50 – 1,59;
- 6) 1,60 – 1,69;

- 3) 1,30 – 1,39;
4) 1,40 – 1,49;

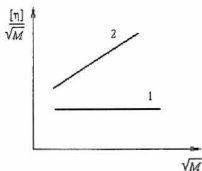
7) нельзя рассчитать по этим данным, не зная концентрации растворов.

***** Вопрос по теме «Гидродинамические свойства растворов полимеров» *****

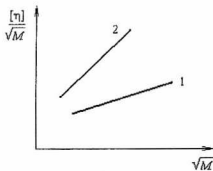
Какие зависимости отвечают поведению раствора полимера в θ -растворителе (1) и плохом растворителе (2)?

$[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора,

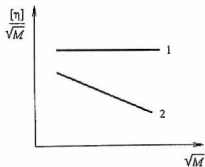
M – молекулярная масса полимера.



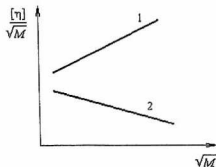
А



Б



В



Г

1) В;

2) Г;

3) А;

4) Б.

Тесты третьего уровня основаны на воспроизведении и преобразовании усвоенной информации для обсуждения известных фактов и продуцирования о них субъективно новой информации (новой для обучаемого), а также для применения ее в разнообразных нетиповых реальных ситуациях. В данном АУК тесты третьего уровня не приведены.

***** Вопрос по теме «Гидродинамические свойства растворов полимеров» *****

Для гибкоцепного полимера, макромолекулы которого ведут себя в растворе как непроницаемые для растворителя клубки, молекулярная масса, определенная вискозиметрически, оказалась в 1,5 больше молекулярной массы того же образца, определенной методом светорассеяния. Какой следует сделать вывод?

- 1) ошибка экспериментатора;
- 2) полидисперсный образец с широким распределением;
- 3) полидисперсный образец с узким распределением;
- 4) нельзя ответить однозначно.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные признаки истинных растворов. Какие растворы полимеров следует отнести к истинным?
2. В чем различие между истинными и коллоидными растворами? Приведите примеры коллоидных систем полимеров.
3. Какие факторы определяют растворение и набухание полимеров?
4. Назовите термодинамические условия, при которых происходит самопроизвольное растворение полимеров.
5. Какие факторы определяют равновесную степень набухания сшитого полимера в растворителе?
6. Чем может быть вызвано явление отрицательного набухания?
7. Что понимают под критической температурой растворения (расслоения)? Приведите примеры систем полимер – растворитель, обладающих ВКТР (НКТР).
8. Какой раствор следует считать идеальным?
9. Как проявляются отклонения реальных растворов полимеров от свойств идеальных растворов на примере явления осмоса?
10. Как проявляются отклонения реальных растворов полимеров от свойств идеальных растворов на примере закона Рауля?
11. Что понимают под термодинамическим сродством компонентов в растворе?
12. Каковы особенности термодинамического поведения макромолекул полимера в растворе по сравнению с поведением молекул низкомолекулярных веществ?
13. Какими тепловыми эффектами может сопровождаться процесс растворения полимеров? Приведите примеры для всех возможных случаев.
14. Какие показатели характеризуют термодинамическое качество растворителя? Какие растворители следует считать «хорошими» или «плохими» для полимеров?
15. Какими свойствами обладает идеальный θ -растворитель? Как его можно экспериментально подобрать для полимера?
16. Каким образом влияет температура на качество растворителя, форму и размеры макромолекул?
17. Что характеризует второй вириальный коэффициент A_2 ? Как изменяется величина A_2 при переходе от хорошего растворителя к плохому.
18. Покажите, как параметр энергетического взаимодействия Флори – Хаггинса χ зависит от концентрации раствора и качества растворителя.
19. Нарисуйте фазовую диаграмму для системы полимер – растворитель, имеющую ВКТР < НКТР, а также зависимость второго вириального коэффициента от температуры в области от ВКТР до НКТР.
20. Циклогексан при 34°C является для полистирола θ -растворителем. Какое отклонение от идеального поведения обнаруживают растворы по-

листирола в циклогексане при температурах выше и ниже 34°C , если известно, что эта система обладает ВКТР?

21. Какой параметр может служить критерием перехода от разбавленных растворов к концентрированным? Каковы особенности свойств разбавленных растворов полимеров? Чем они обусловлены?
22. Абсолютная, относительная и удельная вязкости разбавленных растворов полимеров. Приведите расчетные формулы и укажите размерности этих величин.
23. Какие экспериментальные трудности могут возникнуть при определении абсолютной вязкости по уравнению Пуазейля?
24. Что определяет характеристическая вязкость растворов полимеров? Каковы ее физический смысл и размерность?
25. Как характеристическая вязкость зависит от размеров макромолекул в растворе и от природы растворителя?
26. Каким образом экспериментально можно оценить характеристическую вязкость раствора полимера?
27. Что характеризует параметр " α " в уравнении Марка – Хаувинка – Куна? Назовите пределы его изменения и факторы, влияющие на его величину.
28. Назовите физический смысл константы K в уравнении Марка – Хаувинка – Куна. В каких пределах она может изменяться?
29. Как изменится характеристическая вязкость раствора полимера в θ -растворителе при увеличении молекулярной массы в два раза?
30. Какие характеристики макромолекул, а также системы полимер – растворитель можно оценить методом вискозиметрии?
31. Какие характеристики полимера и его раствора можно определить методом осмометрии?
32. Объясните, как можно перейти от кривых турбидиметрического титрования к кривым молекулярно-массового распределения?
33. Что понимают под невозмущенными размерами макромолекул и как их можно оценить?
34. Назовите основные достоинства и недостатки теории растворов Флори – Хаггинса.
35. В чем проявляются особенности течения концентрированных растворов полимеров?
36. Объясните сходство и различия между концентрированными растворами и гелями.
37. Каковы особенности структуры концентрированных растворов и гелей?
38. Какие факторы способствуют увеличению размеров ассоциатов в концентрированных растворах полимеров?
39. Что понимают под процессом коагуляции коллоидной системы?
40. Как можно обеспечить агрегативную устойчивость эмульсий?

41. Что называют точкой гелеобразования; при каких условиях она достигается?
42. В чем различия студней I и II типа?
43. Какое явление называют синерезисом студня?
44. Перечислите основные характерные особенности студней, которые отличают их от концентрированных растворов полимеров.
45. Назовите основные задачи пластификации.
46. В чем заключается физико-химическая сущность пластификации?
47. Какие требования обычно предъявляют к пластификаторам?
48. Что понимают под явлением совместимости и как можно экспериментально оценить сродство пластификатора к полимеру?
49. Перечислите основные методы пластификации. Каковы особенности механизмов этих процессов?
50. Чем определяется эффективность пластифицирующего действия и как можно количественно ее оценить?
51. Сформулируйте правила молярных и объемных концентраций; дайте теоретические обоснования и укажите области применения пластификаторов.
52. Как зависит изменение прочности и других механических характеристик полимера от механизма пластификации?
53. Как влияет присутствие пластификатора на диэлектрические свойства полимеров?
54. Покажите, как с помощью термомеханических кривых можно определить оптимальное количество пластификатора для данного полимера? Приведите примеры.

Библиографический список

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 386 с.
2. Аскадский А.А. Лекции по физико-химии полимеров. – М.: Физический факультет МГУ, 2001. – 224 с.
3. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
4. Киреев В.В. Методы определения размеров и формы макромолекул: Учебное пособие. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1992. – 54 с.
5. Практикум по химии и физике полимеров: Учебное пособие / Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
6. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
7. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.

8. Антипина А.Д., Касаикин В.А., Паписов И.М. Методические разработки по растворам полимеров / Под. ред. В.А. Кабанова. – М.: МГУ, 1983. – 56 с.
 9. Козлов П.В. Физико-химические основы пластификации полимеров: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1982. – 223 с.
 10. Баршгейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.С. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 197 с.
 11. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: Учебник для университетов. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.
 12. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
 13. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. 3-е изд. – М.: Химия, 1977. – 437с.
 14. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений: Учебное пособие. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
 15. Гизекус Х. Турбидиметрическое титрование в книге «Фракционирование полимеров» / Под. ред. М. Кантова. – М.: Мир, 1971. – С. 168.
 16. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. – М.: Химия, 1967. – 232 с.
 17. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. – М.; Л.: Наука, 1965. – 509 с.
 18. Тиниус Т. Пластификаторы. – М.; Л.: Химия, 1964. – 915 с.
-

Редактор Н.А. Волюнкина
Компьютерная верстка, макет П.В. Павлов

Подписано в печать 28.12.05. Гарнитура «Times New Roman».

Формат 60х84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Объем 10,93 усл. печ. л., 10,75 уч. -изд. л. Тираж 150 экз. Заказ № 1243.

Издательство «Самарский университет», 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д.1.

Отпечатано на УОП СамГУ